ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JUILLET 1923.

PRÉSIDENCE DE M. ALBIN HALLER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

En déposant sur le bureau de l'Académie la brochure intitulée : *Fondation Charles Gerhardt*, M. **A. Haller** ajoute :

L'Académie se rappelle que dès le retour de l'Alsace-Lorraine à la France, deux Comités se sont constitués pour honorer la mémoire de Charles Gerhardt et d'Adolphe Wurtz, tous deux enfants de Strasbourg.

Le petit fascicule que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie renferme un compte rendu détaillé de l'origine de la manifestation dont Charles Gerhardt a été l'objet, de la souscription qui fut ouverte, des sommes recueillies dans le monde entier parmi les admirateurs du Maître, et enfin des discours prononcés lors de l'inauguration des Fondations et du Médaillon Gerhardt.

Près de 120000^{fr} ont pu être consacrés à deux fondations, l'une à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences et l'autre à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Strasbourg, où Ch. Gerhardt a terminé sa carrière de savant et de professeur, fondations dont les arrérages sont destinés à encourager les recherches en chimie dans les deux établissements.

Si l'on ajoute à cette somme les dépenses occasionnées par la confection du Médaillon, la publication du Tome II de la *Correspondance de Gerhardt* et les frais divers de publicité et d'inauguration, on arrive à un total de près de 140000^{fr}.

Le chiffre élevé de cette souscription et la rapidité avec laquelle il a été atteint, dans les circonstances difficiles où la France se trouvait après l'armistice, témoignent assez de la haute considération dont jouit dans le monde entier l'homme et le savant qu'était Charles Gerhardt.

M. le **Secrétaire perpétuel** présente, de la part de M. l'abbé **Verschaffel**, le catalogue des 1343 étoiles (dont 720 fondamentales), comprises entre + 43° et — 26°, et observées à Abbadia en 1919, 1920 et 1921. Le nombre total des observations a été de 12706. On a aussi indiqué le nombre des observations dont on a tiré les coordonnées de chaque étoile. Il a paru utile aussi d'indiquer l'erreur probable des résultats; cette donnée, ajoutée au nombre d'observations, aidera à fixer le poids qu'on peut accorder à ces résultats.

MAGNÉTISME. — *Les propriétés magnétiques de l'éthylsulfate de gadolinium aux basses températures.* Note [1] de MM. **L. C. Jackson** et **H. Kamerlingh Onnes** [2].

L'étude des propriétés magnétiques du sulfate de gadolinium

$$Gd^2(SO^3)^4.8\,H^2O \ (^3)$$

a donné ce résultat important que la poudre cristalline, qui est fortement paramagnétique, obéit à la loi de Curie jusqu'à la plus basse température examinée (1°,9 K.) et que la susceptibilité est indépendante de l'intensité du champ, sauf aux températures extrêmement basses, où des phénomènes de saturation apparaissent, ainsi que l'exige la théorie du paramagnétisme de Langevin. Le fait que la substance suit la loi de Curie est probablement une conséquence de la « dilution magnétique » relativement grande de la substance, la partie « inerte » de la molécule (l'anion et l'eau de cristallisation) étant très grande en comparaison de la partie paramagnétique (les atomes de gadolinium).

Ce résultat suggère la possibilité d'autres recherches. On pourrait examiner, par exemple, si d'autres composés du gadolinium se comportent de la même façon à basse température, en particulier si des composés tout aussi dilués suivent également la loi de Curie. Ensuite, comme le sulfate de

---

(1) Séance du 2 juillet 1923.

(2) *Communication* n° 168 *a* du *Laboratoire de Physique à Leiden.*

(3) Kamerlingh Onnes et Perrier, *Proc. K. Akad. Amsterdam*, t. 14, 1911, p. 115; *Leiden Comm.*, n° 122 *a*. — Kamerlingh Onnes et Oosterhuis, *Proc. K. Akad Amsterdam*, t. 15, 1912, p. 322; *Leiden Comm.*, n° 129 *b*. — Kamerlingh Onnes, *Proc. K. Akad. Amsterdam*, t. 17, 1914, p. 283; *Leiden Comm.*, n° 140 *d*.

gadolinium appartient au système monoclinique, il serait très intéressant de déterminer les trois susceptibilités principales d'un cristal de cette substance en fonction de la température, et de comparer les phénomènes observés sur un pareil cristal avec ceux présentés par la susceptibilité moyenne, d'après les mesures faites sur la substance réduite en poudre. Comme nous ne disposions pas de cristaux suffisamment grands, nous n'avons pas pu faire cette dernière étude. Mais il nous a paru tout aussi utile de chercher un composé de gadolinium de grande dilution, suivant la loi de Curie et pouvant être obtenu en cristaux suffisamment grands, pour permettre l'examen de ses propriétés cristallomagnétiques. Nous avons trouvé une pareille substance dans l'éthylsulfate de gadolinium ; sa dilution magnétique est très grande, on peut l'obtenir en cristaux relativement grands et, comme l'ont appris les recherches, elle suit la loi de Curie. M. le professeur Urbain eut l'obligeance de mettre à notre disposition une certaine quantité de cette substance ; nous y avons trouvé divers cristaux relativement grands et bien formés. Ceux-ci furent mis à part pour servir à l'examen décrit ci-dessous ; une portion du reste fut pulvérisée et servit à la détermination de la susceptibilité moyenne.

L'éthylsulfate de gadolinium, $Gd(C^2H^5SO^4)^3 . 9H^2O$ est un exemple de substance paramagnétique fort diluée ; sa dilution magnétique est, en réalité, plus que double de celle du sulfate de gadolinium. Par analogie avec cette dernière substance, on peut donc s'attendre certainement à ce que la moyenne de ses susceptibilités magnétiques principales suive la loi de Curie. Les résultats qui vont suivre prouvent que cette prévision se vérifia.

Les mesures sur la substance en poudre furent effectuées au moyen de l'appareil décrit par Kamerlingh Onnes et Perrier (1) et modifié par Oosterhuis (2). Pour les détails nous renvoyons aux Mémoires cités.

La substance fut examinée dans un intervalle de températures s'étendant de la température ordinaire jusqu'à 14° K. environ, la température la plus basse que l'on puisse atteindre avec l'hydrogène liquide. Les résultats sont communiqués dans le Tableau suivant :

---

(1) Kamerlingh Onnes et Perrier, *Proc. K. Akad. Amsterdam*, t. 16, 1914, p. 689 ; *Leiden Comm.*, n° 139 *a*.

(2) Oosterhuis, *Proc. K. Akad. Amsterdam*, t. 16, 1914, p. 892 ; *Leiden Comm.*, n° 139 *b*.

T.	$\chi \times 10^6$.	χ_m.	χ'_m.	$\frac{1}{\chi'_m}$.	χ'_m T.
291,5 K°	$34,2_5$	$0,0238_1$	$0,0240_6$	$41,5_6$	$7,01_3$
290,4	$34,4_7$	$0,0239_5$	$0,0242_0$	$41,3_2$	$7,02_8$
289,5	$34,6_8$	$0,0240_9$	$0,0243_4$	$41,0_8$	$7,04_6$
169,2	$59,1_3$	$0,0410_8$	$0,0413_3$	$24,2_0$	$6,99_3$
77,35	$131,_3$	$0,0912_1$	$0,0914_6$	$10,9_3$	$7,07_4$
77,3	$131,_2$	$0,0911_4$	$0,0913_9$	$10,9_4$	$7,06_4$
65,2	$154,_6$	$0,107_4$	$0,107_7$	$9,50_1$	$7,02_2$
20,39	$501,_4$	$0,348_3$	$0,348_6$	$2,86_9$	$7,10_8$
17,06	$597,_3$	$0,414_9$	$0,415_2$	$2,40_8$	$7,08_3$
14,56	$699,_1$	$0,485_7$	$0,486_0$	$2,05_8$	$7,07_6$

Dans la première colonne sont indiquées les températures, mesurées sur l'échelle Kelvin internationale provisoire ([1]), dans la seconde les susceptibilités spécifiques observées, dans la troisième les susceptibilités moléculaires, dans la quatrième les susceptibilités moléculaires corrigées pour l'influence de l'anion et de l'eau de cristallisation, d'après le travail de Pascal ([2]), et dans la cinquième on trouve le produit de la susceptibilité moléculaire corrigée et de la température absolue. Les valeurs peuvent être considérées comme exactes à 1 pour 100 près.

On voit que, au degré de précision des mesures, les nombres de la dernière colonne peuvent être considérés comme une constante, c'est-à-dire que l'*éthylsulfate de gadolinium obéit à la loi de Curie*. Cela peut être attribué pour la plus grande partie à la grande dilution magnétique de la substance, qui fait qu'il n'y a pas de champ intermoléculaire appréciable, et peut-être aussi en partie à la nature particulière du gadolinium même. Les susceptibilités étaient indépendantes du champ magnétique, ce qui indique que, dans tout l'intervalle de températures examiné, la substance est « purement paramagnétique ».

Le nombre de magnétons déduit de la valeur moyenne de la constante de Curie (dernière colonne du Tableau) est 37,3. Cette valeur est comparable à celle que Cabrera ([3]) déduisit des observations de Williams ([4]) sur l'oxyde de gadolinium Gd^2O^3 entre 20° et 300° C., savoir 37,91, et la

([1]) *Leiden Comm.* suppl., n° 34.
([2]) Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, t. 15, 1912, p. 209.
([3]) Cabrera, *J. Chim. Phys.*, t. 16, 1918, p. 442.
([4]) Williams, *Phys. Rev.*, 2e série, t. 12, 1918, p. 158.

valeur 39,3 ([1]), déduite des mesures faites à Leyde sur le sulfate de gadolinium, dans l'hypothèse d'une complète mobilité et d'une indépendance mutuelle des deux atomes de gadolinium dans la molécule.

L'étude des susceptibilités principales d'un cristal d'éthylsulfate de gadolinium promettait donc d'être tout aussi intéressante que celle d'un grand cristal de sulfate de gadolinium. Mais, depuis la formation de ce dernier projet, un nouveau point de vue s'était présenté. On a vu qu'aux températures auxquelles les susceptibilités principales χ_1, χ_2, χ_3 du cristal suivent les lois $\chi_1(T+\Delta_1) = \text{const.}, \ldots$, la valeur de la constante est la même pour chacun des axes magnétiques principaux du cristal ([2]). Si donc une substance en poudre suit la loi de Curie $\chi T = \text{const.}$ et *si* les valeurs de Δ dans les équations ci-dessus ont toutes trois le même signe ([3]), la seule valeur possible pour Δ_1, Δ_2 et Δ_3 est zéro et les trois susceptibilités principales doivent être égales à toute température, puisqu'elles suivent toutes trois la loi $\chi T = \text{const.}$ avec la même valeur de la constante. Ainsi donc, *si un cristal satisfait à ces conditions, il doit être magnétiquement isotrope, même s'il n'appartient pas au système cubique.*

Cela nous a poussés immédiatement à examiner si ce raisonnement s'applique à l'éthylsulfate de gadolinium. L'épreuve fut faite de la manière suivante. Un cristal intact fut monté dans un appareil ayant servi antérieurement à la mesure des susceptibilités principales des cristaux ([4]). Cet appareil permet de déterminer la différence des susceptibilités d'un cristal dans un plan perpendiculaire à l'axe suivant lequel le cristal est suspendu, en mesurant le couple exercé sur le système dans un champ magnétique uniforme. Si les susceptibilités dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension sont égales, il ne peut pas y avoir de couple exercé sur le cristal par

---

([1]) *Leiden Comm.*, suppl. n° 44 *a*. Cette valeur doit subir une petite correction à cause des propriétés diamagnétiques de l'anion et de l'eau de cristallisation. Mais cette correction ne dépasse problablement pas les limites d'erreur des expériences.

([2]) FOËX, *Ann. de Phys.*, 9e série, t. 16, 1921, p. 174. — JACKSON et KAMERLINGH ONNES, *Proc. Roy. Soc.*, t. 102, 1923, p. 680. — JACKSON, *Thèse de doctorat*, Leiden, 1923.

([3]) Tel n'est pas toujours le cas, mais il en est probablement ainsi pour la plupart des substances. Des trois substances au sujet desquelles nous avons en ce moment des données, il y en a deux mesurées par Jackson pour lesquelles les trois valeurs de Δ sont positives, tandis que dans la troisième (mesurée par Foëx) deux Δ sont positifs et le troisième négatif.

([4]) JACKSON, *Thèse de doctorat*, Leiden, 1923.

le champ magnétique. Le cristal était monté de telle manière qu'on pouvait l'orienter de diverses façons autour de l'axe de suspension. On l'enlevait ensuite et on le remplaçait par un autre cristal, sur lequel on répétait les mêmes opérations. En opérant de cette façon nous avons déterminé les différences de susceptibilité pour un grand nombre d'orientations du cristal, arbitrairement choisies, et pour toute une série de cristaux. Dans aucun cas nous n'avons observé un couple de grandeur telle qu'il correspondît à une différence de susceptibilité de $\frac{1}{1000}$ au moins de la susceptibilité moyenne; il est donc établi avec une certitude assez grande que *les cristaux d'éthylsulfate de gadolinium sont magnétiquement isotropes à ce degré de précision*. Cette substance nous donne donc un exemple d'un cristal magnétiquement isotrope, bien qu'il appartienne au système hexagonal.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation catalytique des amino-cyclohexanols.* Note [1] de MM. **J.-B. Senderens** et **J. Aboulenc.**

Les amino-cyclohexanols, à la fois amines et alcools secondaires, qui pourraient se prêter à d'importantes synthèses ne semblent connus que par l'orthoamino-cyclohexanol obtenu par M. Brunel en faisant agir l'ammoniaque sur l'oyde d'éthylène du cis cyclohexanediol [2]. Nous avons réussi à préparer ces composés par l'hydrogénation catalytique, sous pression, des nitro et aminophénols correspondants.

II. *Para aminocyclohexanol* $C^6H^{10}\left\langle\begin{matrix}OH\ (1)\\ NH^2\ (4)\end{matrix}\right.$. — Une solution de 500^g de paranitrophénol dans 750^{cm^3} d'alcool à 95° a été introduite avec du nickel divisé dans notre appareil réducteur relié avec un moteur qui permettait de l'agiter et communiquant intérieurement avec une bombe d'hydrogène comprimé. Après avoir chassé l'air par des introductions successives d'hydrogène, nous avons mis l'appareil en mouvement de va-et-vient, sous une pression d'une quarantaine de kilogrammes. Par le chauffage, la pression s'est élevée progressivement à 50^{kg}. Vers 90° nous avons constaté une dépression notable qui s'est renouvelée un certain nombre de fois lorsque par l'introduction d'hydrogène nous rétablissions la pression, jusqu'à ce qu'enfin, le gaz cessant d'être absorbé, le manomètre s'est maintenu à 50^{kg}, à cette même température de 90°. Le paranitrophénol s'est donc hydrogéné,

---

(1) Séance du 9 juillet 1923.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. 6, 1905.

et, en calculant d'après les chutes successives de pressions la quantité d'hydrogène absorbé, nous avons trouvé qu'elle correspondait sensiblement à $3H^2$. Le liquide de l'appareil était uniquement constitué par l'aminophénol conformément à l'équation :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NO^2\end{matrix}\right. + 3H^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}\right. + 2H^2O.$$

Dans une seconde expérience faite dans les mêmes conditions que la première, après avoir retrouvé à 90° et sous la pression de 50^{kg} l'absorption de $3H^2$, nous avons élevé la température en même temps que la pression. A 180°, sous la pression de 60^{kg}, il s'est produit une nouvelle absorption de 3^{mol} d'hydrogène. C'était le noyau benzénique qui s'hydrogénait à son tour d'après l'équation

$$\begin{matrix} & COH & \\ CH & & CH \\ CH & & CH \\ & CNH^2 & \end{matrix} + 3H^2 = \begin{matrix} & CHOH & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^2 & & CH^2 \\ & CHNH^2 & \end{matrix}$$

On a ainsi le para aminocyclohexanol qui a été préparé, comme on vient de le voir, en deux phases, en partant du paranitrophénol.

Il paraissait évident qu'on l'obtiendrait directement en partant du para aminophénol. C'est, en effet, ce qui a lieu à 180° et sous la pression de 60^{kg}.

Le para aminocyclohexanol est séparé par simple distillation de sa solution alcoolique.

Le produit dérivé du nitrophénol est pâteux, légèrement jaunâtre; il distille de 235° à 250°, avec une petite quantité d'ammoniaque, d'aniline, de diphénylamine provenant de la première phase de la réaction, et laisse un résidu noir assez volumineux.

La réduction directe de l'aminophénol fournit un solide blanc, cristallisé, fusible à 64°-65°. Il distille de 235° à 245° en ne laissant qu'un léger résidu. Traité en solution benzénique par HCl gazeux, il s'échauffe et laisse déposer un chlorhydrate bien cristallisé qui fond à 90°.

III. *Ortho aminocyclohexanol* $C^6H^{10}\left\langle\begin{matrix}OH\ (1)\\NH^2(2)\end{matrix}\right.$. — Nous venons de voir que la réduction du paranitrophénol fournit à côté du composé principal une certaine quantité de produits de condensation et de destruction. La proportion de ces composés secondaires est beaucoup plus considérable dans la réduction de l'orthonitrophénol. De là vient qu'après l'avoir

séparé de sa solution alcoolique on obtient un liquide épais, incristallisable qui distille de 220° à 260° en laissant un résidu goudronneux.

La réduction de l'ortho aminophénol, effectuée dans les mêmes conditions de température et de pression que celle du para, fournit au contraire un ortho aminocyclohexanol blanc, cristallisé qui fond à 47° et qui distille à peu près en entier de 220° à 240°. Sa solution benzénique donne avec HCl gazeux des cristaux de chlorhydrate qui fondent à 75°.

Ces chiffres s'écartent de ceux de M. Brunel qui a trouvé 66° et 219° pour les points de fusion et d'ébullition de l'*o*-aminocyclohexanol et 175° pour le point de fusion de son chlorhydrate. Mais d'après le mode de préparation indiqué plus haut, ce savant n'avait qu'une seule amine, tandis que dans notre procédé de réduction catalytique nous devons nous trouver, soit pour l'ortho, soit pour le para aminocyclohexanol, en présence d'un mélange de cis et de trans. C'est en effet ce mélange que nous avons rencontré dans les préparations du même genre, cyclohexanediols, cyclohexanetriols, ainsi que l'a montré la séparation que nous avons réalisée de quelques-uns de ces isomères. En ce qui concerne les amino-alcools cycliques nous nous sommes bornés dans cette Note à indiquer le procédé catalytique qui permet d'obtenir facilement et en grande quantité ces composés dont la séparation et les dérivés feront l'objet de nouvelles recherches.

MÉDECINE. — *Acquisitions nouvelles sur la rougeole. (Vaccination préventive. Conditions de la contagion.)* Note de MM. **Charles Nicolle** et **E. Conseil.**

Nos recherches sur la rougeole ont commencé en 1911. La publication contemporaine par Anderson et Goldsberger des résultats remarquables de leurs expériences sur le singe a fait dévier de leur objet nos recherches entreprises sur les mêmes points; nous nous sommes bornés à préciser quelques détails de leur étude. A partir de cette date, nous nous sommes uniquement attachés à déterminer les conditions de la contagion, en même temps qu'à découvrir une méthode de vaccination préventive. C'est l'ensemble actuel des constatations, inédites ou non, que nous avons faites qu'on trouvera exposé dans cette Note. Les points nouveaux feront l'objet de publications détaillées.

I. *Méthodes de vaccination préventive.* — La gravité de la rougeole tient à deux causes : sa contagiosité pour ainsi dire fatale, la gravité de ses compli-

cations, surtout en milieu hospitalier où elles sont fréquentes et redoutables. Puisque aucun enfant ne peut échapper à la contagion, il était légitime qu'on cherchât à lui faire contracter la rougeole en le plaçant dans des conditions (saison, isolement, soins), qui lui permettent d'éviter les complications.

Plusieurs essais avaient été réalisés dans ce but en plaçant des enfants indemnes en *contact* avec un rougeoleux; mais ce procédé empirique abandonnait au hasard la direction des événements.

Nous avons d'abord tenté d'inoculer aux enfants, dans un but préventif, *le sang de rougeoleux ou de singes infectés*, dosé et modifié par la chaleur ou autrement. La maladie obtenue n'a jamais excédé la gravité d'une rougeole bénigne et nous n'avons noté aucune complication.

Ce procédé ne pouvait être qu'un pis aller. Nous lui avons bientôt substitué l'emploi du *sérum des convalescents*, méthode dont nous avions constaté l'efficacité pour la prévention du typhus en milieu épidémique ou pendant l'incubation de la maladie. L'usage de cette méthode s'est aujourd'hui généralisé et les gains de vies enfantines qu'elle a permis se comptent déjà par milliers. Nous confirmons, par notre propre expérience, que le sérum doit être recueilli du 6e au 10e jour de l'apyrexie, que l'emploi d'aiguilles vaselinées permet une récolte plus grande du sang. Nous ajoutons que le sérum conserve ses propriétés préventives deux ans au moins à la glacière, et que les quelques échecs constatés, tenant tantôt à un pouvoir préventif faible, tantôt et surtout à la dose minime inoculée, il est bon d'employer un mélange de sérum et d'en injecter au moins 10$^{cm^3}$.

Le *sang complet* (citraté ou non) peut être substitué au sérum en cas d'urgence ou de manque de matériel.

Nous ignorons la durée de l'immunité conférée par le sérum de convalescent. Elle est suffisante pour protéger l'enfant de la contagion immédiate (hospitalière ou familiale) surtout si l'on prend la précaution de l'y soustraire aussitôt que possible. Elle ne peut excéder quelques semaines. Nous lui avons substitué récemment la *sérovaccination*, qui consiste dans l'inoculation successive à l'enfant qu'on veut protéger d'un sérum de convalescent (10$^{cm^3}$) et, 24 heures après, du sang d'un rougeoleux (1$^{cm^3}$). La méthode est inoffensive et l'immunité obtenue est sans nul doute plus durable. En répétant les inoculations de sang virulent, elle deviendrait sans doute définitive.

II. Conditions de la contagion. — 1° *Durée de la période contagieuse.* — Nous pouvons la juger par la durée de la virulence du sang. Nous avons

déjà montré que le virus morbilleux s'y rencontrait dès l'apparition de la fièvre, avant l'éruption. Nous pouvons ajouter aujourd'hui que le sang est encore virulent le lendemain de la chute thermique. La durée de la période contagieuse excède donc les limites de la maladie observable.

2° *Immunité par première atteinte. Rôle des anciens rougeoleux dans la conservation du virus et dans les épidémies.* — L'opinion classique est que, sauf exception, la rougeole ne récidive pas. Cette opinion est exagérée. La rougeole a pu être réinoculée à des rougeoleux guéris depuis deux ans ou plus. La nouvelle atteinte est ou typique ou bénigne, ou bien se réduit à une ascension thermique passagère sans éruption.

Il était difficile d'expliquer, avec la conception de l'immunité durable des guéris, l'entretien du virus dans la nature et le retour des épidémies; il fallait supposer des passages réguliers du virus, à 14 jours de distance, d'enfants tombés malades à enfants neufs. Il est plus aisé de comprendre cet entretien permanent du virus dans notre espèce, puisqu'il est prouvé que les anciens rougeoleux peuvent contracter une infection nouvelle. La bénignité de celle-ci empêche seule d'en reconnaître la nature. Certains rhumes éphémères ne sont que des secondes rougeoles atténuées et contagieuses. Ainsi vraisemblablement se conservent d'autres maladies contagieuses; pour la coqueluche, certaines observations (coqueluches nasales, coqueluches des vieillards) ne laissent à ce sujet aucun doute.

Nous n'avons pu mettre en évidence jusqu'à présent la présence du virus morbilleux dans le sang des personnes guéries qui ne réagissent pas à une inoculation nouvelle. On sait que le sang des cobayes présentant une immunité naturelle vis-à-vis du virus exanthématique est cependant virulent pendant la période correspondant à la fièvre qu'ils ne témoignent pas à la suite de la réinoculation. Immunité naturelle et immunité acquise ne sont pas identiques; néanmoins il y a lieu de penser que ces *infections inapparentes*, ainsi que nous les avons désignées (Ch. Nicolle et Ch. Lebailly) jouent un rôle dans la conservation des deux virus et par là dans la contagion.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de la Guerre et des Pensions** invite l'Académie à désigner deux de ses membres qui feront partie du *Conseil de Perfectionnement de l'École Polytechnique* pour l'année scolaire 1923-1924, en remplacement de MM. *Deslandres* et *Le Chatelier*, membres sortants et rééligibles.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Études de Lépidoptérologie comparée*, par Charles Oberthür. Fascicule XXI, Partie I. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

2° *Comptes rendus du deuxième Congrès international d'Histoire de la Médecine*, Paris, juillet 1921, recueillis et publiés par MM. Laignel-Lavastine et Fosseyeux. (Présenté par M. Widal.)

ASTRONOMIE. — *Mesures de parallaxes stellaires à l'Observatoire Dearborn.* Note de M. **Philip Fox**, présentée par M. H. Deslandres.

La liste suivante de parallaxes est la continuation des listes publiées déjà dans les *Comptes rendus* le 2 juin 1919, le 25 avril 1921 et le 27 février 1922. La méthode suivie pour l'observation et le calcul est exactement celle des publications précédentes.

Parallaxes stellaires déterminées à l'Observatoire Dearborn (¹).

N°	Étoiles B. D.	Æ (1900).	δ (1900).	Grandeur.	P.	C. S.	Parallaxe relative.	Mouvement propre en ascension droite.	Mesuré par
	°	h m	° ′						
1.	85 (412)....	0.02	86.14	8,4	17	3	+0,035±0,011	+0,319±0,004	Hill
	85 (2)......	0.06	86.10	8,9	17	3	+0,028±0,009	+0,166±0,003	
2.	43 (44).....	0.13	43.27	8,3	12	8	+0,304±0,014	+2,884±0,006	Hill
	B.......			10,5	12	8	+0,252±0,009	+2,880±0,004	
3.	75 (36).....	0.38	75.23	7,9	18	4	+0,058±0,012	+0,374±0,004	Hill
4.	63 (137)....	1.00	63.24	8,5	20	5	+0,060±0,008	+1,500±0,003	Tibbles
5.	65 (209)....	1.45	65.57	8,6	16	5	+0,011±0,009	+0,364±0,003	Hill
6.	32 (354)....	1.52	32.41	8,8	18	6	+0,021±0,008	−0,104±0,003	Tibbles
7.	34 (440)....	2.22	34.58	8,6	18	4	−0,012±0,010	+0,155±0,004	Hill
8.	42 (550)....	2.28	42.21	8,0	12	5	+0,057±0,013	+0,426±0,020	Tibbles
9.	15 (395)....	2.45	15.18	9,0	16	5	+0,107±0,010	+0,314±0,004	Hill
10.	45 (669)....	2.45	45.34	9,0	11	6	+0,015±0,007	+0,512±0,011	Fox
11.	51 (658)....	2.50	52.05	9,1	20	7	+0,254±0,009	+0,386±0,003	Hill
12.	25 (495)....	3.03	25.58	8,0	15	6	+0,066±0,012	−0,202±0,003	Hill
13.	51 (722)....	3.15	51.59	9,0	12	6	+0,029±0,011	−0,310±0,017	Crump
14.	60 (762)....	3.46	60.53	7,8	12	3	+0,061±0,012	+0,462±0,004	Hill
15.	75 (154)....	3.48	75.53	8,2	14	6	+0,051±0,009	+1,353±0,004	Wylie

(¹) Dans le Tableau, la colonne marquée P donne le nombre des plaques photographiques qui ont servi à la détermination de la parallaxe. La colonne marquée C. S. donne le nombre des étoiles de comparaison.

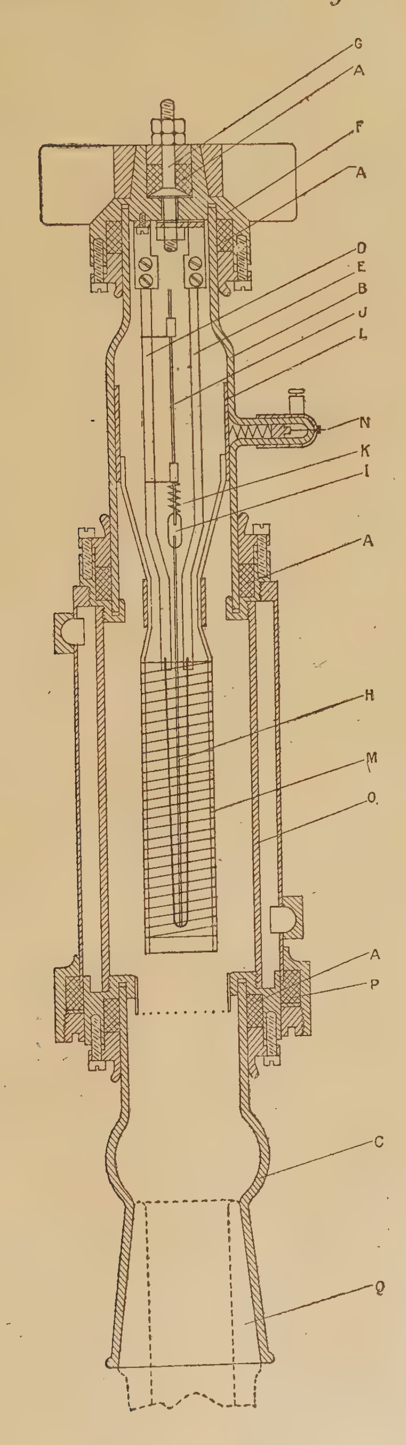
Parallaxes stellaires déterminées à l'Observatoire Dearborn (suite).

N°	Étoiles B. D.	Æ (1900).	δ (1900).	Grandeur.	P.	C. S.	Parallaxe relative.	Mouvement propre en ascension droite.	Mesuré par.
	°	h m	° ′						
16.	54 (902)....	5.23	54.35	7,5	18	6	+0,073±0,007	−0,128±0,002	Hill
	B.......			9,2	18	6	+0,021±0,008	−0,117±0,003	
17.	53 (1320)...	9.08	53.07	7,8	19	6	+0,217±0,017	−1,535±0,005	Hill
	53 (1321)...	9.08	53.07	7,8	19	6	+0,212±0,016	−1,525±0,004	
18.	−11 (2741)...	9.46	−11.49	9,1	13	6	+0,095±0,007	+1,159±0,003	Hill
19.	15 (2276)...	10.56	15.33	7,9	15	7	+0,101±0,028	−0,001±0,007	Hill
						4	+0,123∓0,020	−0,003±0,005	Seconde solution
20.	10 (2391)...	12.08	10.36	8,1	12	4	+0,020±0,020	+0,224±0,006	Hill
	10 (2392)...			7,7	12	4	+0,075±0,017	+0,067±0,085	
21.	17 (2785)...	14.42	16.57	8,9	13	5	+0,089±0,014	−0,078±0,007	Tibbles
22.	11 (2910)...	16.01	10.57	8,6	13	5	+0,033±0,013	−0,474±0,024	Hill
23.	22 (3406)...	18.29	22.15	9,1	16	7	+0,083±0,011	−0,145±0,013	Hill
24.	*Nova Aquilæ.*	18.42	0.03	8,9-10	12	4	−0,004±0,013	−0,016±0,019	Fox
25.	10 (3665)...	18.44	10.39	7,7	14	6	+0,099±0,011	+0,129±0,009	Hill
26.	18 (3911)...	18.56	18.56	9,3	15	5	−0,010±0,009	−0,235±0,012	Hill
						3	−0,001±0,011	−0,238±0,015	Seconde solution
27.	−20 (5385)...	18.58	−20.35	9,0	19	4	+0,025±0,015	−0,237±0,005	Hill
28.	− 0 (3788)...	19.31	− 0,07	8,0	12	6	+0,019±0,008	−0,009±0,006	Hill
						3	+0,017±0,010	−0,002±0,007	Seconde solution
29.	45 (3371)...	20.59	45.29	8,0	20	5	+0,070±0,009	+0,386±0,002	Hill
	45 (3374)...			6,7	20	3	+0,024±0,014	+0,002±0,003	
	45 (3368)...			9,4	20	3	+0,019±0,008	−0,046±0,002	
30.	− 3 (5577)...	23.04	− 2.48	8,2	13	5	+0,063±0,014	+0,596±0,014	Hill
31.	−14 (6437)...	23.14	−14.22	8,2	21	3	+0,045±0,011	−0,574±0,003	Hill

ÉLECTRICITÉ. — *Lampe démontable de grande puissance pour T. S. F.* Note de M. **Holweck**, présentée par M. G. Ferrié.

Lorsqu'on veut réaliser un appareil thermionique (valve, tube à rayons X ou triode) susceptible d'être vidé de gaz une fois pour toutes, on est forcé d'employer dans la construction de celui-ci uniquement des substances pouvant être chauffées sans décomposition telles que le verre, le quartz ou les métaux et ne présentant pas de tension de vapeur; les différentes parties de l'appareil sont réunies par des soudures, ce qui rend tout démontage impossible. La rupture d'un filament, la fusion d'une quille ou le vide devenu insuffisant à la suite d'une grosse surcharge, entraînent la perte totale d'un instrument coûteux lorsqu'il est de grande puissance.

Une autre solution consiste en la construction d'un appareil démontable,


G
A
F
A
D
E
B
J
L
N
K
I
A
H
M
O
A
P
C
Q

les différentes pièces isolantes et métalliques étant réunies par des joints. L'anode est refroidie par une circulation d'eau et une pompe fonctionnant en permanence devient alors nécessaire pour entretenir le vide dans l'instrument qui ne peut être purgé de gaz.

Description. — La figure représente la coupe d'une triode de 10 kilowatts du type de celles actuellement en service au poste de la Tour Eiffel.

Les joints sont constitués par des bagues A de caoutchouc exempt de matières volatiles et de soufre en excès. Ces bagues sont placées autour des pièces de verre B et C, plus haut que la base des tubes et sont serrées par des brides formant presse-étoupe. Le joint ainsi constitué est étanche et facilement démontable. La matière plastique n'a qu'une faible surface de contact avec le gaz à basse pression.

Le filament est porté par deux tiges de nickel DE qui sont fixées dans la pièce métallique F. Une électrode isolée G sert à amener le courant à la tige E, l'autre extrémité D est réunie à la masse.

Une tige de molybdène, formée de deux parties isolées JH et poussée par un ressort K, sert à assurer la tension du filament. Un radiateur à ailettes augmente la surface de refroidissement de la tête.

La grille M, en molybdène, est portée par un anneau fendu L entrant à frottement dans le tube B. Une électrode soudée N permet d'établir la communication électrique avec la grille.

La « plaque » est constituée par un cylindre de cuivre rouge, refroidi par l'eau circulant entre le tube O et un autre tube P. Les inégalités de dilatation qui se produisent entre ces deux pièces lorsque le tube O reçoit beaucoup d'électrons sont permises au moyen d'un joint élastique P. Un thermomètre, non représenté, indique la température de l'eau à sa sortie et permet ainsi la mesure du rendement.

L'auteur a utilisé, pour entretenir le vide dans la triode, la pompe moléculaire hélicoïdale décrite dans une précédente Note [1].

A cet effet, la pièce de verre C repose sur le cône rodé Q de la pompe. L'ensemble de la lampe et de la pompe étant étanche, le vide préparatoire n'y est fait qu'à de longs intervalles.

Caractéristiques et résultats. — Le filament est constitué par 36^{cm} de tungstène cylindrique de $0^{cm},05$ de diamètre, alimenté par deux moitiés montées en parallèle, le courant de chauffage est de 36 ampères, la température du filament 2700° abs. et le courant de saturation 6 ampères environ.

---

[1] *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 43.

La grille est une hélice de $1^{cm},8$ de diamètre au pas de $0^{cm},3$ faite avec du fil de molybdène de $0^{cm},04$. La plaque a $4^{cm},5$ de diamètre et 11^{cm} de long.

Avec une tension plaque de 5000 volts, la puissance mise dans l'antenne de la Tour Eiffel est de 8 kilowatts, soit 35 ampères. Avec 4000 volts la puissance dans l'antenne est encore de 5,8 kilowatts (30 ampères). Le rendement est de l'ordre de 80 pour 100. Le temps de mise en marche de la triode est celui de la mise en vitesse de la pompe, soit 30 secondes environ. Un essai en usage permanent est actuellement en cours au poste de la Tour Eiffel; à cet effet, une lampe démontable assure exclusivement le service de radiotéléphonie depuis le 23 mai. La puissance mise dans l'antenne, avec une bonne modulation, est de 5 à 6 kilowatts.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Une vérification expérimentale de la théorie des spectres de rayons Röntgen dus à une ionisation atomique multiple.* Note [1] de M. **A. Dauvillier**, présentée par M. G. Urbain.

Dans une précédente Note [2], nous avions émis l'hypothèse, pour rendre compte de la complexité des séries de haute fréquence des éléments légers, que les lignes supplémentaires observées correspondaient à des combinaisons ayant lieu entre niveaux dont l'un, — celui de plus basse fréquence — présentait une énergie différente de sa valeur habituelle par suite du départ d'un ou plusieurs des électrons le garnissant normalement. M. G. Wentzel [3] a développé une théorie analogue dans laquelle l'ionisation multiple était appliquée aux deux systèmes de niveaux. Nous ajoutions que ce « spectre d'étincelle » ne devait pas apparaître si l'ionisation intense, provoquée au foyer par le faisceau cathodique, pouvait être évitée, par exemple en excitant le spectre par fluorescence. Dans le premier cas, en effet, le rendement énergétique est extrêmement faible et, comme on le sait, de l'ordre du millième. Dans le second, il est considérablement plus élevé et peut devenir presque intégral. Il était donc intéressant de chercher à obtenir par fluorescence un spectre plus intense qu'un obtenu par bombardement cathodique et montrant des raies d'étincelle, comme le doublet $K\alpha_3\alpha_4$ des éléments légers en est un exemple. La difficulté expérimentale était cependant assez grande par suite de la faiblesse des raies de ce genre

(1) Séance du 9 juillet 1922.
(2) *Comptes rendus*, t. 174, février 1922, p. 443.
(3) *Ann. der Phys.*, t. 66, mars 1922, p. 437.

et de leur proximité des raies normales ce qui exigeait une dispersion élevée.

Nous avons étudié à cet effet la série K du fer [1] en fixant, devant la fente collimatrice axiale interne de l'un de nos tubes de quartz, une lame de ce métal (1^{cm^2}) vue à travers la fente sous une incidence rasante et irradiée latéralement, à 1^{cm} de distance, par un large foyer (1^{cm^2}) produit sur une anticathode excentrée. La fente collimatrice et son radiateur, étant électriquement isolés, prenaient dès la mise en route du tube et sous l'influence des rayons cathodiques diffusés, le potentiel de la cathode. Ils n'étaient plus ensuite soumis à aucun bombardement. Le rayonnement direct issu de l'anticathode ne pouvait traverser la fenêtre transparente qui était de cellophane.

Dans ces conditions nous avons pu obtenir des clichés intenses en posant une vingtaine d'heures, avec une puissance de 800 watts. Une pose d'une demi-heure suffirait pour une recherche analytique. Le fond continu est pratiquement éliminé comme M. de Broglie [2] l'avait déjà montré et la méthode paraît même susceptible de remplacer avantageusement celle par bombardement cathodique lorsque la conductibilité thermique de la substance étudiée est faible (oxydes, sels métalliques, etc.). La fente collimatrice étant la même que pour nos spectres d'anticathode et la dispersion identique (6X par millimètre), les clichés montrent immédiatement que le doublet $K\alpha_3\alpha_4$ n'est plus excité dans ces conditions. Par contre, la ligne de Hjalmar $K\beta'$ (qui n'est pas la combinaison M_5K ni une ligne d'étincelle) est visible. La ligne $K\gamma$, qui est due aux deux électrons superficiels du fer N_8 et N_9, est visible. Elle est beaucoup plus faible que dans le groupe du palladium. Les rapports d'intensité des raies ne sont pas modifiés.

II. L'existence des niveaux d'ionisation hypothétiques, que nous avions désignés par $\mathfrak{L}_{3,4}$ et $\mathfrak{L}_{5,6}$ pour rappeler l'origine des satellites $K\alpha_3\alpha_4$ et $K\alpha_5\alpha_6$ des éléments légers, semble, en outre, confirmée d'une manière directe par des expériences récentes de Mohler et Foote sur les hauts potentiels d'ionisation [3] des vapeurs de phosphore, de soufre et du chlore. Ces

---

(1) Le doublet $K\alpha_3\alpha_4$ de cet élément est bien distinct du doublet $K\alpha_1\alpha_2$ et il est beaucoup plus intense que celui du cuivre.

(2) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1493; *Journ. de Phys.*, juillet 1916.

(3) L'application du principe de combinaison dans les spectres des rayons Röntgen permet l'interprétation des hauts potentiels observés pour les seuils d'ionisation des vapeurs à l'état atomique. C'est ainsi que le potentiel de 42 volts trouvé par Einsporn (*Zeits. für Phys.*, t. 4, 1921, p. 280) pour la vapeur de mercure s'identifie bien avec le niveau $O_{1,2,3}$. Les potentiels de 10,5, 21 et 52 volts observés par Mohler et Foote pour l'iode atomique sont respectivement les potentiels $P_{1,2}$, $O_{4,5}$ et $N_{4,5}$.

savants ont en effet trouvé trois potentiels d'ionisation voisins qui s'identifient bien avec $L_{1,2}$, $\mathfrak{L}_{3,4}$ et $\mathfrak{L}_{5,6}$ respectivement. Le Tableau suivant compare les énergies (exprimées en fréquences rapportées à celles de Rydberg), que nous avions calculées par les combinaisons, et celles observées expérimentalement :

	$\mathfrak{L}_{5,6}$.		$\mathfrak{L}_{3,4}$.		$L_{1,2}$.	
Éléments.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
P (noir).......	7,00	6,76	8,10	8,67	9,30	9,63
S.............	9,0	8,68	»	10,8	11,2	11,8
Cl (ion Cl^-)...	11,6	10,9	12,9	13,5	14,6	14,1

Il semble donc que, dans les expériences de Mohler et Foote, l'ionisation ait été assez complète pour faire apparaître ces niveaux anormaux. Or, on sait que, dans la jauge à ionisation par exemple, elle est totale.

III. Les véritables lignes d'ionisation semblent, dans la série L, se faire de plus en plus rares. Dans une précédente Note [1] nous avions signalé un faible satellite de haute fréquence par rapport à la ligne $L\gamma_4$ du baryum (2067,5 X) et l'avions interprété comme une telle ligne. Or, il nous paraît aujourd'hui certain que cette raie (γ_{12}), qui doit être un doublet, n'est pas autre chose que le troisième terme : $O_{2,3}L_3$ d'une seconde série L_3 de formule $(2, s) - (m, d)$ où $m = 3$, 4 et 5. Le premier terme est constitué par les lignes β_8 et β_9 et le second l'est par γ_9 qui doit aussi être un doublet. Cette série correspond à une variation de deux unités du quantum azimutal. Ses termes présentent exactement les mêmes caractères et les mêmes rapports d'intensité que ceux de la série L_3 normale $(2, s) - (m, p)$, mais ils sont environ cent fois moins intenses. Les raies que nous avions tout d'abord considérées comme exclues se classent donc, elles aussi, en séries du type optique [2] si bien que la symétrie du système, que M. L. de Broglie et nous avons obtenu, devient complète.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X.* Note de M. **Pierre Auger**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai cherché dans ce travail à obtenir, à l'aide de la méthode C. T. R. Wilson, quelques précisions sur les trajectoires des électrons arrachés aux

(1) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1543.

(2) Le doublet exclu β_{11} *s* est probablement, lui aussi, le premier terme d'une série : $(2, p) - (m, p)$.

atomes d'un gaz par un faisceau de rayons X. Je signalerai ici les premiers résultats, surtout qualitatifs, obtenus en utilisant la photographie simultanée dans deux directions perpendiculaires. Ces résultats se rapportent à l'étude de la direction et de la structure des débuts des trajectoires.

1° Pour obtenir des trajectoires possédant de longues portions rectilignes, j'ai opéré en diluant dans l'hydrogène le gaz à étudier. Les atomes de ce gaz, plus lourds que ceux de l'hydrogène, absorbent seuls les rayons X et émettent des rayons β ; ceux-ci, peu déviés par leurs chocs dans cette atmosphère d'hydrogène, possèdent alors des débuts de trajectoires rectilignes sur plus de 5^{mm}.

Des mesures d'angles sont alors possibles sur les plaques, entre les directions respectives des rayons X incidents et des rayons β produits ; on peut en déduire les angles vrais dans l'espace. Ces mesures n'ont porté jusqu'ici que sur 40 rayons obtenus avec de l'azote, mais le résultat qualitatif ne semble pas douteux : 20 de ces rayons font, avec la direction de propagation des rayons X, des angles compris entre 80° et 100° ; les autres se distribuent, à mesure qu'ils sont plus obliques, en nombres décroissant rapidement. Cette concentration autour de la direction perpendiculaire est moins marquée avec des gaz plus lourds, comme le chlore.

Ce résultat paraît indiquer que l'électron obéit au vecteur électrique du rayonnement, mais que la vitesse qui lui est ainsi communiquée se compose avec une autre, de direction quelconque, qui est peut-être celle qu'il possédait dans l'atome, sur l'orbite où il circulait.

L'ordre de grandeur de ces vitesses intra-atomiques correspond pour le cas de l'azote à une dispersion de 10° de part et d'autre de la perpendiculaire.

2° Les photographies prises avec de l'argon seul montrent que l'origine des rayons est marquée, comme leur extrémité, par un amas d'ions. On ne peut l'attribuer au recul du reste positif de l'atome, qui ne possède qu'une énergie bien insuffisante pour ioniser. Dans l'hypothèse qu'il s'agissait d'un rayonnement mou émis à la suite de la sortie de l'électron, j'ai utilisé, pour amplifier le phénomène, la méthode qui vient d'être indiquée : la dilution dans l'hydrogène.

Dans ces conditions, la structure de l'origine devient apparente : on remarque la présence presque constante d'une trajectoire très ionisante de 1 à 2^{mm} de long qui part du même point que le rayon β secondaire, et se dirige dans une direction différente. Il y a donc émission d'un second électron plus lent. Ce résultat a été obtenu avec l'argon, le chlore, l'iode; les atomes plus légers, comme ceux de l'azote émettent des électrons lents de

si faible vitesse que leur trajet n'est rendu visible, même dans l'hydrogène, que par un amas d'ions.

Une étude rapide des propriétés de ces rayons β tertiaires a conduit aux remarques suivantes : leur vitesse, évaluée par les parcours, dépend de la nature de l'atome dont ils proviennent, et ne varie pas, au moins dans certaines limites, avec la fréquence du rayonnement X primitif. Par exemple, en opérant avec du chlore, les rayons β tertiaires parcourent 1^{mm}. Avec l'iode, ils dépassent 2^{mm}, et l'on commence à distinguer séparément les ions formés. Avec l'azote, ils n'atteignent sans doute pas $0^{mm},1$.

L'hypothèse suivante permet d'expliquer grossièrement ces phénomènes : Lors du départ du premier électron, sous forme du rayon β secondaire, une place est laissée libre dans le système électronique de l'atome excité. La chute d'un électron plus périphérique sur ce niveau s'accompagne de l'émission d'un quantum de rayonnement caractéristique. Ce quantum peut être absorbé dans l'atome même, et servir à la production, aux dépens des niveaux périphériques, d'un rayon β tertiaire : les caractéristiques de ce rayon seront alors celles qui ont été décrites précédemment. La répétition du même processus doit aboutir à la production d'un rayon quaternaire ; et je crois en effet avoir observé de tels rayons dans le cas de l'iode.

L'explication précédente suppose que le quantum de radiation émis a beaucoup de chances d'être transformé dans l'atome même qui lui donne naissance : hypothèse qui s'accorde avec les observations effectuées sur les rayons γ des corps radioactifs (1), et avec les faibles rendements des anticathodes.

Cependant la radiation peut sortir de l'atome ; elle serait alors absorbée dans le gaz, à une certaine distance, avec production du rayon β tertiaire, ainsi que l'a signalé C. T. R. Wilson (2). C'est peut-être à ce cas qu'il faut rapporter les aspects suivants, observés avec de l'argon seul où le rayon β tertiaire est réduit à un amas ponctuel : on voit quelquefois cet amas manquer à l'origine d'un rayon secondaire, et se retrouver à quelques millimètres de là. Le même aspect peut être observé avec l'azote dilué dans l'hydrogène. (Avec le chlore, le quantum est déjà trop pénétrant pour être absorbé dans le champ d'expérience.)

L'interprétation de ces remarques exigerait donc qu'un quantum émis en un point soit intégralement absorbé en un autre.

---

(1) RUTHERFORD, ROBINSON and RAWLINSON, *Phil. Mag.*, t. 26, p. 263. — ELLIS, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, Part II et III.

(2) C. T. R. WILSON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 21, Part IV.

RADIOACTIVITÉ. — *Entraînement du polonium avec l'hydrate de bismuth en solution sodique.* Note [1] de M. **Escher**, présentée par M. G. Urbain.

Quand on précipite, par la soude, avec un excès de réactif, une solution acide de bismuth et de polonium, cet élément se répartit entre la phase solide et la phase liquide. Ayant reconnu ce fait, je me suis proposé de rechercher s'il existe une loi numérique exprimant cette répartition du polonium en fonction de la quantité de soude libre et de la dose de bismuth.

Mode opératoire. — Le bismuth et le polonium sont dissous dans 1^{cm^3} de HCl normal. On ajoute 2^{cm^3} d'une soude de titre variable (soude pure préparée avec du sodium, tous les deux jours).

On agite le système pendant 10 minutes, puis on sépare les phases qui se sont formées, par filtration ou par décantation.

On recueille le polonium contenu dans le liquide, au préalable acidifié, en le déposant sur une lame d'argent (carré de 4^{cm} de côté et $0^{mm},5$ d'épaisseur). La lame est maintenue pendant 45 minutes dans le liquide chauffé. On mesure par une méthode d'ionisation l'activité qui s'est déposée sur les deux faces.

Enfin, dissolvant le précipité dans HCl, on recueille, par le même procédé, sur la même lame, le polonium qu'il contient. Par une nouvelle mesure, on obtient la valeur de la dose totale du radioélément utilisé.

Causes d'erreurs. — Les filtres retiennent toujours par adsorption une petite quantité de polonium. Par des lavages répétés à l'eau bouillante (10 lavages), on réduit cette cause d'erreur à moins de 0,5 pour 100.

Le procédé de décantation conduit par contre à des valeurs trop fortes; le liquide est visqueux et il est impossible d'éviter l'entraînement dans le liquide décanté de particules solides. En employant les deux méthodes de filtration et de décantation, on a, en tous cas, une limite supérieure et une limite inférieure de la valeur exacte.

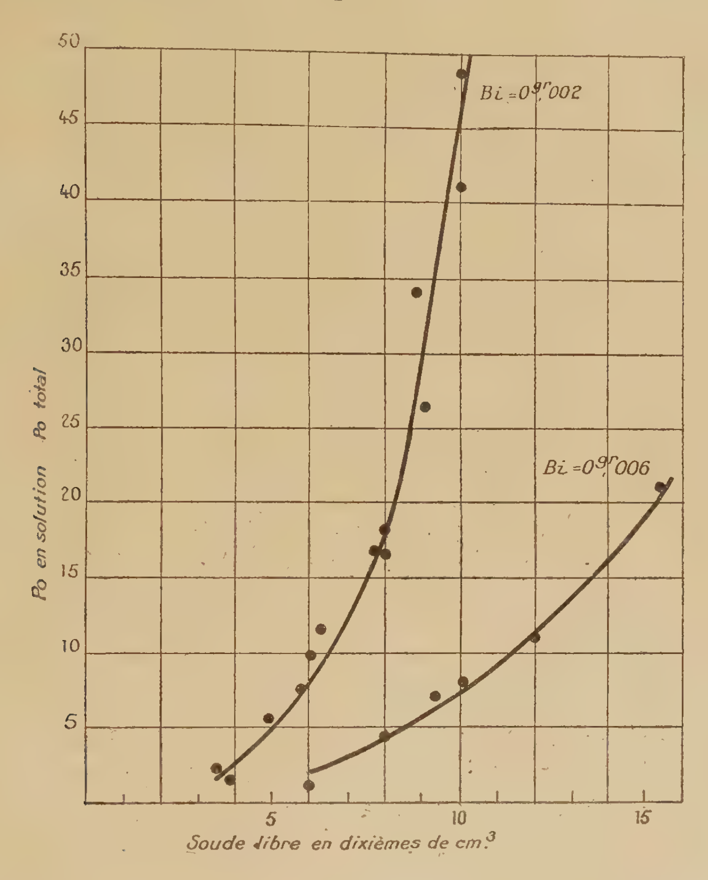
Par ailleurs d'autres erreurs s'introduisent dans l'évaluation des doses de polonium. Le dépôt de la substance active sur une lame métallique n'est jamais total. Il reste en solution un reliquat qui, avec les doses de polonium utilisées, peut atteindre 0,5 pour 100 de la quantité initiale. On doit noter que la présence de certaines substances organiques (phtaléine du phénol) gêne et empêche le dépôt.

Enfin, en recueillant l'activité sur les deux faces d'une lame, et en mesu-

---

[1] Séance du 9 juillet 1923.

rant dans une chambre d'ionisation successivement les courants dus aux deux faces, on mesure deux fois le courant dû aux bords. Une expérience préalable a prouvé que cette cause d'erreur était minime. De plus en mesurant sur la même lame le polonium en solution et le polonium total, l'erreur commise sur le rapport de ces deux quantités est égale à la différence des erreurs relatives commises sur chaque mesure.



Résultats. — La répartition du polonium, entre les phases solides et liquides du système considéré, est nettement fonction du nombre de molécules de bismuth et du nombre de molécules de soude contenues dans un volume fixé du mélange.

On a pu construire deux courbes relatives à des quantités 0g,002 et 0g,006 de nitrate de bismuth. En abscisses on a porté le volume de soude libre en dixièmes de centimètre cube (soude 7 fois normale) contenu dans le système. En ordonnées on a le rapport entre la quantité de polonium en solution et la quantité totale.

CHIMIE PHISIQUE. — *Tensions de vapeur des mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau.* Note de M. N. **Yannakis**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

L'étude de l'état moléculaire des chlorures dissous dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique nous a conduit à établir tout d'abord l'isotherme d'ébullition des mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau à 50°. Des mesures de ce genre ont été déjà faites à d'autres températures par Allan (1), Dolezalek (2), Gahl (3), Bates et Kirschman (4). D'autre part, Lord Rayleigh (5) a déterminé les points d'ébullition de ces mêmes mélanges sous la pression atmosphérique. Tous ces auteurs ne donnent dans leurs résultats que la pression partielle de l'acide dans la vapeur; Bates et Kirschmann donnent, en plus, les éléments nécessaires au calcul de la pression totale; mais en règle générale la détermination directe de cette grandeur n'a pas été faite, sauf par Lord Rayleigh qui a opéré à pression constante.

Nous avons employé la méthode de Regnault pour la mesure des tensions de vapeur de l'eau pure, modifiée par Zawidzky (6). On mesure la pression pour laquelle le liquide se met à bouillir à une température déterminée et constante; les vapeurs produites se condensent dans un réfrigérant ascendant et retournent dans le liquide qui garde ainsi une composition fixe. Afin d'assurer une ébullition régulière nous avons employé un bouilleur électrique consistant en deux petites électrodes en platine soudées au fond du ballon; celles-ci présentent entre elles une faible différence de potentiel, voisine de la force électromotrice de polarisation du liquide; la gaine gazeuse qui s'y forme suffit pour entretenir l'ébullition sans produire de variation appréciable de température ou de concentration.

(1) *J. of Ph. Chem.*, t. 2, 1898, p. 120.
(2) *Z. für phys. Chem.*, t. 26, 1898, p. 334.
(3) *Ibid.*, t. 33, 1900, p. 178.
(4) *J. of Am. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 1991.
(5) *Phil. Mag.*, 6e série, t. 4, 1902, p. 521.
(6) *Z. für phys. Ch.*, t. 35, 1901, p. 129.

Enfin l'appareil est rendu plus maniable par l'adjonction d'un régulateur de pression qui permet d'amener la température exactement à la valeur voulue. Les pressions sont lues au moyen d'un cathétomètre, les températures sont repérées sur un thermomètre dont le réservoir plonge dans le liquide.

La pression et la température une fois mesurées, une partie des vapeurs est distillée dans un condenseur refroidi par de la glace et le liquide obtenu est analysé par dosage volumétrique de l'acide au moyen de soude titrée.

Nous donnons ici les résultats obtenus pour une série de solutions allant jusqu'à 28 pour 100 d'acide. Dans le Tableau suivant S et *s* représentent les teneurs pour 100 en HCl de la solution et de la vapeur respectivement; les x et x' fractions de molécule HCl pour 1^{mol} du mélange liquide et gazeux respectivement. P est la pression en millimètres de mercure.

S.	*s*.	x.	x'.	P.
0	0	0	0	92 (Eau pure)
6,6	0,07	0,034	0,0005	81
10,3	0,17	0,053	0,0008	75,5
13,1	0,34	0,071	0,001	71
17,1	2,4	0,092	0,011	63
19,1	4,5	0,104	0,023	59
19,2	5,3	0,105	0,027	58
22,8	18,6	0,126	0,101	53
23,6	23,1	0,132	0,129	52,5
25,1	35,6	0,141	0,214	54
28,7	87,3	0,166	0,773	85

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la transformation allotropique à 32° du nitrate d'ammoniaque.* Note de M. **P. Mondain-Monval**, transmise par M. H. Le Chatelier.

Comme corollaire à la loi de solubilité qu'il avait donnée précédemment, M. Le Chatelier [1] a mis en évidence les faits suivants relatifs aux transformations allotropiques : Deux variétés d'un même sel ayant des chaleurs

---

(1) Le Chatelier, *Comptes rendus*, t. 130, 1900, p. 1606.

latentes de dissolution différentes doivent avoir des courbes de solubilité différentes. A leur point de rencontre, ces deux courbes ayant deux directions distinctes donneront un point anguleux.

En désignant par s la concentration moléculaire correspondant à un semblable point anguleux à la température t, par ds et ds' les accroissements de solubilité des deux variétés du sel pour une même élévation de température, on aura entre ces quantités et les chaleurs « limites » de dissolution de ces deux variétés à la température t, L et L′, la relation rigoureusement exacte :

$$\frac{ds}{ds'} = \frac{L}{L'}.$$

Cette relation exprime que les tangentes trigonométriques des angles que font avec l'axe des températures les directions des deux courbes à leur point d'intersection, sont proportionnelles aux chaleurs de dissolution.

Je me suis attaché à donner de cette formule une vérification numérique en choisissant pour cette étude le nitrate d'ammoniaque. Ce sel présente vers 32° un point de transformation très net, observé de diverses manières par de nombreux auteurs. Cette température était, d'autre part, suffisamment voisine de la température ambiante pour permettre des mesures calorimétriques faciles et précises.

La partie la plus délicate du travail porte sur le tracé de la courbe de solubilité au voisinage de 32°. Le nitrate d'ammoniaque se dissout en effet dans l'eau en très grande quantité, mais la dissolution des dernières portions du sel demande un temps relativement long. Laissant de côté les résultats douteux de Schwarz et ceux de Mulder, plusieurs auteurs ont donné la courbe de solubilité de ce sel. Müller et Kaufmann (1) ont étudié la solubilité du nitrate d'ammoniaque de 12° à 40° par agitation prolongée en présence d'eau et dosage de l'ammoniaque par distillation et titrage.

Plus récemment encore, plusieurs auteurs anglais (2) ont tracé la même courbe dans un grand intervalle de température en notant la température de cristallisation de solutions connues. Les résultats trouvés par ces deux méthodes sont assez différents.

Dans mes expériences, le nitrate d'ammoniaque recristallisé, donnant avec l'eau des solutions neutres, sans aucune réaction sur le chlorure de baryum ou le nitrate d'argent, pulvérisé puis desséché à l'étuve à 80° pendant 10 jours était fortement agité

(1) Müller et Kaufmann, *Zeits. physik. Chem.*, t. **42**, 1903, p. 499.

(2) Millican, Joseph et Lowry, *Journ. Chem. Soc.*, t. **121**, 1922, p. 959.

avec une quantité d'eau très insuffisante pour tout dissoudre dans un thermostat réglé au $\frac{1}{10}$ de degré. L'équilibre était atteint par « en dessus » car je partais de solutions saturées à une température supérieure de 1 ou 2 degrés à la température d'expérience. Après 6 à 7 heures d'agitation, une cinquantaine de grammes de solution était tarée et placée dans une étuve à 80° pour l'évaporation et la dessiccation.

Des expériences directes, exécutées sur des quantités analogues de nitrate desséché puis dissous dans l'eau et soumis à une évaporation identique, m'ont montré que la perte de poids résultant de ces diverses opérations n'atteignait pas 1 pour 1000. J'avais au minimum 30g de sel à la fin de la dessiccation qui demandait environ 40 heures.

J'ai ainsi déterminé 11 points de la courbe de solubilité s'échelonnant de 26° à 39°. La courbe ainsi tracée est très voisine quoique légèrement au-dessous de celle donnée par les auteurs anglais mentionnés plus haut et d'un point isolé donné à 30° par Schreinemakers [1]. L'écart observé peut être attribuable à la différence des méthodes utilisées, la méthode thermométrique donnant toujours des teneurs en sel légèrement trop fortes.

Solubilité du nitrate d'ammoniaque.

Température.	Poids de sel dans 100g H^2O.	S. moléculaire.
26°,7	215,0	0,3257
28,6	223,6	0,3344
29,4	227,1	0,3379
30,4	232,5	0,3431
30,8	234,5	0,3450
32,2	241,2	0,3515
32,9	244,4	0,3544
33,8	248,3	0,3581
35,3	255,6	0,3648
36	259	0,3679
39,2	274,5	0,3814

Les courbes tracées avec ces données se coupent en un point de coordonnées 31°,8 et 240g. C'est le point de transformation du nitrate d'ammoniaque.

Le rapport des tangentes calculé d'après ces données a pour valeur

$$\frac{ds}{ds'} = 1,17.$$

La mesure des chaleurs limite de dissolution s'est effectuée suivant une méthode précédemment indiquée [2] en dissolvant du nitrate d'ammoniaque dans des solutions de plus en plus concentrées de ce sel, contenues dans un vase de Dewar. Je donne ici les quantités de chaleur moléculaires relatives

---

(1) SCHREINEMAKERS, *Archives néerlandaises*, 2e série, t. 15, 1910, p. 415.

(2) P. MONDAIN MONVAL, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 301.

aux deux variétés de sel à 28° et à 36°.

	Pour 100 de la solution.							
t°.	0.	20.	35.	50.	56,8.	57.	65,6.	70.
28°	−5,90	−4,60	»	−3,33	−3,19	»	−3,02	»
36°	−5,35	»	−3,44	»	»	−2,86	»	−2,54

D'où, par légère extrapolation pour le point anguleux de concentration 70,6 pour 100,

$$L = -2^{cal},93 \quad \text{et} \quad L' = 2^{cal},53.$$

Ces valeurs relatives à 28° et à 36° sont utilisables à la température de 31°,8 car nous avons déjà montré que pour le nitrate d'ammoniaque ces chaleurs « limite » varient extrêmement peu avec la température.

A noter que la différence de ces deux quantités, égale à $0^{cal},4$, est en parfait accord avec la chaleur de transformation du nitrate d'ammoniaque qui est de $0^{cal},402$ (1).

$$\text{Valeur du rapport } \frac{L}{L'} = 1,158.$$

La différence entre les deux rapports est d'environ 1 pour 100. On voit que le point de transformation du nitrate d'ammoniaque à 32° vérifie aussi exactement qu'on pouvait l'espérer la loi du rapport des tangentes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la propagation de l'onde explosive.* Note (2) de M. **P. Laffitte**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les recherches exposées dans la présente Note ont eu pour objet l'étude de la propagation de l'onde explosive dans toutes les directions à partir d'un centre d'émission. La méthode employée est la méthode d'enregistrement photographique décrite dans une précédente Note (3) et utilisée jusqu'ici seulement pour l'étude de l'onde explosive se propageant dans des tubes cylindriques. Le mélange étudié est encore le mélange de sulfure de carbone et d'oxygène dans la proportion $CS^2 + 2O^2$.

On remplit avec le mélange détonant des ballons sphériques en verre du diamètre de 15^{cm} à 22^{cm} suivant les expériences. Ce ballon est placé derrière deux fers à T de manière à ne voir le ballon depuis l'appareil photographique qu'à travers une fente

(1) Bellati et Romanese, *Atti del. R. Inst. Veneto*, 6e série, t. 4, 1886.

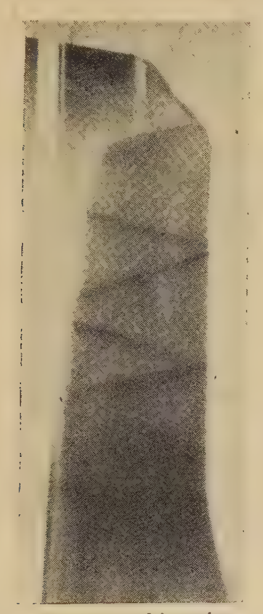
(2) Séance du 9 juillet 1923.

(3) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1392.

horizontale de 1^{cm} de hauteur; l'axe de cette fente est dans le plan du grand cercle horizontal du ballon. L'axe de l'objectif est également situé dans le plan de ce grand cercle.

La vitesse du cylindre sur lequel est enroulé le papier photographique est déterminée par un enregistrement graphique. Sur l'axe du cylindre se trouve un disque dont une moitié est en cuivre et l'autre moitié en fibre non conductrice; ce disque est destiné à interrompre à chaque tour de cylindre un courant électrique fourni par un accumulateur. Cette interruption est inscrite par l'intermédiaire d'un signal de Deprez sur un autre cylindre recouvert d'un papier enduit de noir de fumée. Un second signal de Deprez inscrit sur ce même cylindre les interruptions d'un courant traversant un diapason de fréquence connue entretenu électriquement. On déduit aisément des deux courbes tracées sur le papier noir la vitesse de rotation du cylindre photographique et par suite la vitesse linéaire de déplacement du papier sensible. Cette vitesse avait une valeur voisine de $22^{m},50$ par seconde.

Pour avoir une onde qui se propage à partir du centre du ballon, on peut songer à faire arriver au centre de celui-ci un tube de verre de faible diamètre parcouru par une onde explosive. La photographie n° 1 a été faite



Photographie n° 1.
(Cliché original × 1,5.)



Photographie n° 2.
(Cliché original × 3.)

dans ces conditions. Un tube de verre de 6^{mm} de diamètre intérieur avait une de ses extrémités au centre d'un ballon de 18^{cm} de diamètre. L'inflammation était produite à l'autre extrémité (à gauche sur la photographie) par une étincelle électrique. Après une période de combustion (non photogra-

phiée), l'onde s'est développée et propagée dans ce tube; elle correspond sur la photographie à la partie limitée par une ligne droite bien nette; l'interruption de cette ligne est produite par le bouchon de liège fermant l'extrémité du col placé horizontalement et parallèlement à la fente. Au moment où l'onde explosive est arrivée au centre du ballon, elle s'est brusquement éteinte et a été remplacée dans le ballon par une onde de combustion à vitesse plus faible : on voit, en effet, sur la photographie une brusque augmentation du coefficient angulaire de la droite limitant l'image de la flamme vers le haut. La mesure de l'inclinaison de ces droites montre que l'onde explosive qui se propageait dans le tube à une vitesse de 1800^{m} par seconde a été remplacée dans le ballon par une onde de combustion se propageant à la vitesse de 450^{m} par seconde. Cette onde de combustion, en arrivant sur la paroi du ballon, a donné lieu à une onde de choc qui s'est propagée en sens inverse, puis réfléchie plusieurs fois sur les parois du ballon avant que celui-ci ne se brise. Dans ces conditions, il n'y a donc pas d'onde explosive dans le ballon.

Pour en produire une, on a fixé au centre de celui-ci un détonateur de 1^{g} de fulminate de mercure dépassant l'extrémité d'un tube de verre qui traverse le bouchon fermant le ballon; ce tube sert au passage de fils de cuivre conduisant le courant, issu du secondaire d'une bobine d'induction, qui provoque la détonation du fulminate de mercure. Dans ces conditions, l'onde explosive prend immédiatement naissance au contact du fulminate sans aucune période préliminaire d'inflammation. La photographie n° 2 représente l'explosion d'un ballon de 21^{cm} de diamètre. La partie supérieure de cette photographie a la forme d'un triangle isoscèle; les deux côtés également inclinés sur l'horizontale représentent la propagation de l'onde à partir du centre jusqu'aux parois du ballon. La forme d'une aire triangulaire provient de ce qu'on photographie la propagation de l'onde dans le plan d'un grand cercle : l'onde se propageant dans toutes les directions à partir du centre du ballon, la durée de l'éclat lumineux doit être maxima au centre et nulle aux extrémités. Dans certaines photographies la base du triangle est un trait noir très accentué provenant de la formation d'une onde de choc au moment où l'onde explosive arrive sur la paroi du ballon. La mesure de l'inclinaison sur l'horizontale d'un des côtés du triangle permet de déterminer la vitesse de propagation de l'onde dans le ballon : elle est de 1800^{m} par seconde, soit la même que pour une onde plane se propageant dans un tube cylindrique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionisation produite par l'hydratation du sulfate de quinine.* Note de M[lle] **Chamié**, présentée par M. G. Urbain.

J'ai essayé de vérifier les propositions énoncées dans ma Note précédente [1] par des expériences plus précises. Le courant d'ionisation se mesurait à l'électromètre par la méthode de compensation du courant par le quartz piézoélectrique; cette méthode présente sur les autres l'avantage de pouvoir observer la chute du courant en fonction du temps avec la même exactitude sur tout le parcours de la courbe, car lorsque le courant diminue environ de mille fois sa valeur initiale dans un intervalle de temps très restreint, on change le poids tenseur du même ordre de grandeur. Le seul inconvénient de la méthode pour ce genre de mesure consiste en ce que la courbe du courant en fonction du temps peut être faite par des points assez espacés, les mesures pouvant se faire à des intervalles d'au moins 15 secondes; cette dernière difficulté a été levée en faisant un grand nombre d'observations dans les cas douteux et en variant autant que possible les moments des mesures.

La chambre d'ionisation, où se produisait l'hydratation du sulfate de quinine, était un cylindre de 38^{cm} de hauteur et de 38^{cm} de diamètre de base, son volume était égal au volume de la cage en verre de la balance système Curie, où se faisaient les expériences d'augmentation du poids par hydratation; pendant ces dernières expériences la substance était surmontée d'un disque métallique retenu par un support à 2^{cm} du plateau de la balance, distance à laquelle se trouvaient les électrodes de la chambre d'ionisation. L'hydratation se faisait donc dans les mêmes conditions pendant les mesures du courant que pendant les pesées.

La première question qui se posait était de trouver le courant de saturation. J'ai employé pour cela de petites quantités de sel étalé d'une manière uniforme en couche très mince avec une densité superficielle de $2^{mg},6$ par centimètre carré de surface. En faisant de nombreuses expériences avec des quantités de sel inférieures à 20^{mg}, j'ai trouvé que vers la tension de 1500 volts sur la chambre d'ionisation le courant se rapproche de la saturation. Les courbes de courant en fonction du temps obtenues avec des tensions de 1584, 1672 et 1760 volts se superposaient très bien et donnaient

(1) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 251.

les mêmes intensités maxima. Avec 1496 et 1408 volts les intensités maxima diminuaient, mais les courbes s'inclinaient de manière que les aires comprises entre les courbes et l'axe des abscisses restaient invariables, on récoltait donc la même quantité d'électricité. Cela prouve que les ions, qui n'ont pas été attirés vers les électrodes par suite du champ insuffisant, s'ajoutent à ceux créés à l'instant suivant et ralentissent la chute de la courbe. Pour des tensions inférieures les intensités maxima et les aires des courbes diminuent linéairement. Pour des quantités de sel plus grandes entre 20 et 90^{mg} on est encore au voisinage de la saturation à 1500 volts, toutefois les courbes ont tendance à s'incliner comme le font les courbes à 1496 et 1408 volts pour des quantités plus faibles que 20^{mg}. En augmentant encore la quantité de sulfate de quinine on s'éloigne d'autant plus de la saturation, les courbes deviennent irrégulières et les symétriques de ces courbes construites par rapport à l'axe des abscisses ne ressemblent plus aux courbes donnant l'augmentation du poids par hydratation.

En faisant subir à une même préparation de sulfate de quinine un grand nombre de déshydratations en la chauffant pendant environ 1 heure et demie dans l'étuve à 125° et en la refroidissant dans un dessiccateur, j'ai comparé les courbes de courant pour toutes ces hydratations et j'ai constaté une déformation permanente des courbes. Le phénomène se présente d'une manière régulière : après la troisième hydratation environ les intensités au début de la courbe deviennent plus faibles, les courbes s'aplatissent et s'allongent avec tendance de prendre la forme d'une droite inclinée. J'ai observé les mêmes déformations sur les courbes d'augmentation de poids. On peut donc chercher la cause de ce phénomène dans les modifications que doit subir le sulfate de quinine par suite du chauffage prolongé.

En tenant compte du phénomène de déformation des courbes et des conditions qu'implique le courant de saturation, j'ai vérifié sur un grand nombre d'expériences les propositions suivantes :

1° Pour une déshydratation complète la quantité d'eau d'hydratation du sulfate de quinine est de 4,81 pour 100 du poids du sel (1).

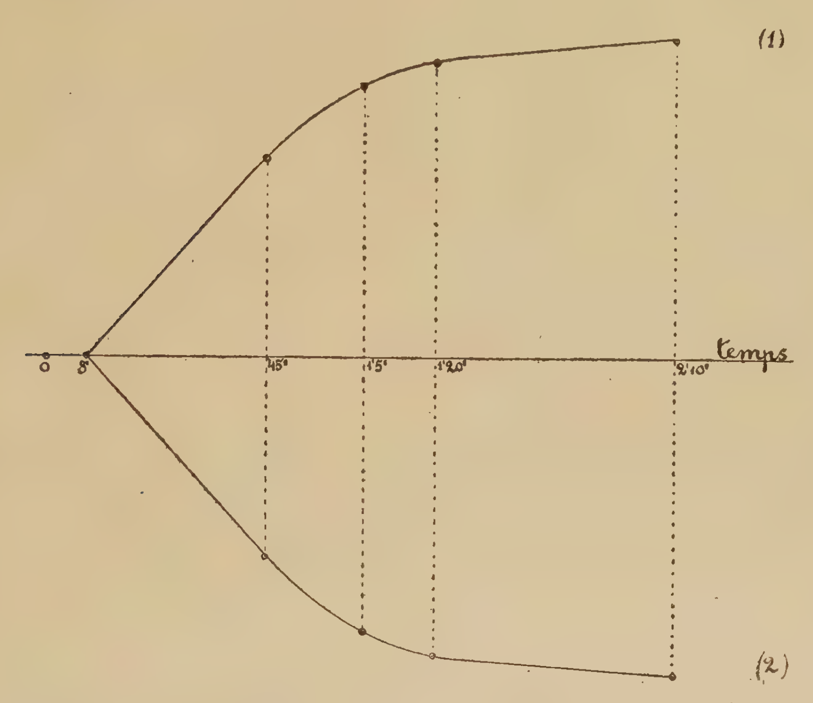
2° La durée du phénomène d'hydratation observée soit par l'augmentation du poids, soit par la diminution du courant est proportionnelle à la densité superficielle de la couche (ces expériences ont été faites pour des densités variant entre 2 et 7^{mg} par centimètre carré).

3° Pour des quantités de sel égales mais étalées avec des densités super-

(1) Kalähne, *Ann. de Phys.*, 1905.

ficielles différentes, les intensités maxima sont inversement proportionnelles aux densités.

4° Les courbes de la diminution du courant d'ionisation au voisinage de la saturation sont symétriques des courbes de l'augmentation du poids par rapport au même axe du temps. Toutes les particularités ou déformations se retrouvent sur les deux courbes. Il faut seulement noter que vers la



(1) Courbe d'augmentation du poids et (2) courbe de diminution du courant d'ionisation pendant l'hydratation de $76^{mg},6$ de sulfate de quinine. Les deux courbes sont rapportées à une même échelle.

fin du phénomène, lorsque l'hydratation se fait dans les couches plus profondes, la chute du courant est plus forte que l'augmentation correspondante du poids, car les couches supérieures forment écrans, et le courant d'ionisation diminue dans des proportions plus grandes, même lorsque les couches sont très minces.

5° Pour des quantités de sel différentes, mais de même densité, les intensités maxima sont proportionnelles aux poids; les rapports vont en diminuant lorsque le poids augmente, parce que pour des poids plus élevés le même courant devient moins saturé.

6° Les quantités d'électricité dégagées pendant l'hydratation du sulfate de quinine, que j'évaluais par les aires des courbes de courant, sont proportionnelles aux poids du sel employés, ce qui est en accord avec le calcul fait dans ma Note précédente, et auquel je suis arrivée par l'étude plus spéciale des courbes d'augmentation de poids, que j'obtenais avec des quantités de sel assez grandes pour lesquelles je ne pouvais pas avoir de courbes de courant très régulières.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Sur la portée du déplacement de l'équilibre.* Note de M. **Albert Colson**.

Appelé aussi loi d'opposition de la réaction à l'action, ce principe universellement admis et inscrit aux programmes de nos écoles est imprécis et sans caractère rationnel, comme la formule qui l'exprime dans le cas fondamental des solubilités

$$\frac{dC}{C} = 0,5\,\frac{dT}{T^2}\,\rho,$$

je l'ai établi ([1]).

En outre cette loi n'est pas vérifiable par expérience quand la solubilité ou la chaleur de dissolution ρ sont faibles, et il est impossible d'en adapter l'expression aux solutions concentrées. Ce défaut ne tient pas au degré d'approximation des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, puisque les auteurs ont étendu leurs principes aux électrolytes pour lesquels le produit PV varie parfois au delà du simple au double, il est dû à la suppression arbitraire du volume dissous u qui, en permettant d'utiliser les lois de dilatation, donne l'illusion que la contraction $(U - u)$ réduite au volume final U est toujours positive, alors que, dans les solutions concentrées, le volume u est de même ordre que U et V, et leur est parfois supérieur. De cette suppression résulte l'identité du signe de $\frac{dC}{dT}$ avec celui de la chaleur d'équilibre ρ dont on tire l'énoncé de la loi d'opposition de la réaction à l'action.

Cas des solutions très concentrées. — L'équilibre en dissolution n'a pas en effet la simplicité qui résulte de cette égalité. Le produit $425 \times \rho$ répond au travail d'expansion du corps dissous dans le volume U, alors qu'en réalité

([1]) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1552, où il faut, ligne 13 (formule), remplacer T^2 par $\frac{T^2}{p}$, et, ligne 21 (formule), le facteur C par ρ.

le travail de dissolution s'effectue dans le volume $U - u$, et peut changer de sens quand ρ et $\frac{dC}{dT}$ conservent le même signe. C'est le cas d'assez nombreux liquides dans lesquels l'eau sous forme de glace est soluble en toute proportion; par exemple l'alcool au-dessous de zéro ($T = 273°$). Tant que la température est assez basse pour que le volume V de l'alcool dissolvant reste supérieur à la contraction de la molécule de glace passant à l'état liquide, l'égalité classique est applicable. Elle cesse de l'être dès que V devient inférieur à cette contraction, car l'artifice qui fait de $|U - u|$ un facteur positif est en défaut : la valeur de u dépassant celle de U à cause de la contraction due à la liquéfaction de la glace sous l'influence d'une quantité décroissante du solvant, le travail correspondant à $U - u$ est négatif; cependant la quantité de glace dissoute dans l'alcool augmente sans cesse avec la température, et les quantités L et ρ, sensiblement égales à la chaleur de fusion de la glace, restent positives.

Citons encore le cas singulier du sulfate sodique hydraté qui confirme l'égalité classique à froid puisqu'il est peu soluble, mais qui lui échappe à 34° car alors 100^g d'eau suffisent pour liquéfier 400^g de ce sel, de sorte que u très voisin de U ne peut être négligé ni la relation $pU = RT$ appliquée.

Cas général. — Le volume V du solvant, toujours réel et positif, caractérise pratiquement le phénomène de solubilité; je l'ai mis en relief dans la formule rationnelle de Clapeyron, en ajoutant et retranchant simultanément ce volume V au facteur $(U - u)$; d'où la formule

$$425\,L = T(V + \mathcal{E})\frac{dP}{dT} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E} = U - (V + u).$$

Les deux effets de contraction et d'expansion séparés en posant

$$425\,\Lambda = TV\frac{dP}{dT} \quad \text{et} \quad 425\,\lambda = T\varepsilon\frac{dP}{dT} \quad \text{avec} \quad \Lambda + \lambda = L$$

montrent que Λ seul lié au terme V toujours positif a même signe que $\frac{dP}{dT}$. Au contraire, λ peut devenir négatif par le terme $\mathcal{E}$; et si V est inférieur à $\mathcal{E}$, alors λ impose son signe à L et à ρ, puisqu'on a vu dans le système (glace + alcool) que L se confond avec ρ.

Outre l'antagonisme de ces deux effets qui détermine ce brutal renversement du travail de solubilité, l'égalité en L met en évidence d'autres changements d'allure plus délicats. Quand le volume V du solvant est très supérieur à $\mathcal{E}$, la quantité $V + \mathcal{E}$ conserve dans l'équation en L une valeur

positive comme U dans l'équation classique, et les deux égalités donnent la même indication : L étant positif, la solubilité sous pression constante croît avec la température, quel que soit le signe de $\mathcal{E}$. Pourtant, il doit exister une différence dans l'allure d'un corps qui, en se dissolvant, provoque la dilatation du système et celle d'un autre corps qui détermine sa contraction. Si la formule classique ne marque pas cette particularité, la formule en L conduit à la rechercher dans le rôle de la pression :

Premier cas : Dilatation ($\varepsilon > 0$). — Le corps sous une pression négligeable occupe un volume V égal à celui du solvant accru du volume ε. La compression diminuant le volume total, on a $V + \varepsilon' < V + \varepsilon$. La masse dissoute se partageant proportionnellement aux volumes V et ε, la contraction ou solubilité augmentera dans le volume V par suite de la compression, à température fixe, d'autant plus que le volume comprimé étant rapporté au volume V qui lui est supérieur, ε' n'est pas la contraction sous pression, mais une quantité plus petite qui augmente la teneur du volume comprimé V.

Deuxième cas : Contraction ($\varepsilon < 0$). — On aura encore après compression $V - \varepsilon' < V - \varepsilon$, d'où $\varepsilon' > \varepsilon$; donc la quantité afférente au volume V diminuera par compressibilité, donc aussi la solubilité.

Controle expérimental. — Les sels ammoniacaux, en particulier le nitrate plus soluble à chaud qu'à froid, se contractent par dissolution à température constante. Enfermons donc une solution de ce sel, saturée à 23°,3, dans un tube effilé dont on casse la pointe et qu'on renverse dans la cuve à mercure d'un appareil Caillet et après addition de quelques germes solides. Dans la même enceinte plaçons aussi diverses solutions salines pour lesquelles ε est positif. Comprimons et maintenons la pression à 300 atmosphères pendant au moins 2 heures. Même quand la température s'élève de 0°,1, il y a dépôt de sel ammoniacal et non de KCl et d'autres sels pour lesquels ε est positif.

Conclusion. — Dans une dissolution saturée, la variation de la concentration n'est ni toujours ni exclusivement équilibrée par une chaleur de dissolution L ou ρ, même sous pression fixe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact du palladium pur.* Note de M. E. **Decarrière**, présentée par M. A. Haller.

Le rendement en azote oxydé est fonction de la température du catalyseur et du titre en ammoniac du mélange gazeux, mais dépend aussi de l'état physique du métal.

Ainsi, trois tableaux de résultats nettement différents ont été fournis par un même échantillon de feuilles de palladium pur (bandelettes de $0^{cm},33$ sur 12^{cm}, de $0^{mm},01$ d'épaisseur, pesant au total $1^{g},93$, froissées en boulettes dont l'ensemble occupe une longueur de $1^{cm},8$ dans un tube de quartz de $2^{cm^2},70$ de section); le métal est neuf et poli avant la première série d'expériences; sa surface est rendue grenue avant la seconde par des alternatives de formation et de destruction d'oxyde; elle est encore plus profondément modifiée par le même procédé avant la troisième et de la mousse de palladium s'en détache par endroits. Au cours des essais d'une même série, le tube est parcouru par un courant de gaz carbonique pendant les périodes d'échauffement ou refroidissement. Le débit gazeux est dans tous les cas de 10 litres en 12 minutes 30 secondes. Le dispositif et le mode opératoire sont ceux décrits dans les *Annales de Chimie*, 9e série, t. 18, p. 312.

Première série d'essais.

t.	T.	R.	t.	T.	R.	t.	T.	R.
°	%	%	°	%	%	°	%	%
743...	8,62	91,4	748...	10,42	91,9	785...	10,93	91,3
819...	8,00	87,6	713...	11,24	88,7	731...	11,10	92,2
778...	8,19	91,8	760...	11,73	80,5	802...	9,74	88,9
808...	7,47	91,1	790...	11,27	86,8	646...	10,10	71,7
737...	7,81	86,0	851...	11,08	81,1	699...	7,71	79,5
844...	8,84	84,3	677...	10,40	89,5	636...	8,26	62,7
798...	9,43	89,4	697...	9,87	90,3	728...	9,18	90,9
796...	10,05	90,0	656...	11,15	78,8			

Deuxième série d'essais.

t.	T.	R.	t.	T.	R.	t.	T.	R.
°	%	%	°	%	%	°	%	%
777...	8,33	83,2	770...	11,73	79,8	820...	8,56	77,3
702...	9,19	76,0	698...	11,61	79,2	665...	9,08	35,4
796...	9,38	82,7	711...	11,22	84,7	635...	9,78	28,7
746...	9,80	83,9	681...	10,97	81,2	836...	7,57	74,7
781...	9,90	85,6	820...	9,57	80,5	744...	7,41	78,0
774...	9,66	85,0	851...	9,80	73,9	817...	7,17	77,5
740...	10,61	87,3	838...	10,12	77,6	712...	8,12	73,4
767...	10,88	88,3	832...	8,83	75,1	803...	8,36	81,2
708...	10,41	82,9	667...	10,17	74,7	789...	7,75	81,9
822...	10,53	83,2	773...	8,11	81,8	832...	8,21	74,9
834...	11,05	80,0	753...	8,22	80,3	726...	10,97	87,1
792...	11,27	84,6	705...	8,19	57,5	817...	8,41	77,7
749...	11,25	87,8	676...	8,25	43,5			

Troisième série d'essais.

t.	T.	R.	*t.*	T.	R.	*t.*	T.	R.
°	%	%	°	%	%	°	%	%
768...	9,08	79,2	751...	11,70	77,8	794...	11,20	79,5
817...	7,66	75,1	767...	9,37	80,5	727...	7,22	53,2
828...	9,82	74,5	752...	8,87	75,0	770...	9,47	81,9
818...	10,57	77,0	788...	8,29	78,0	771...	9,94	80,8
776...	9,14	79,8	824...	11,24	75,2	763...	11,51	80,4
697...	11,19	74,7	765...	9,26	78,5			
774...	7,06	76,2	749...	10,39	81,3			

Nota. — Dans chaque Tableau, les expériences sont inscrites dans l'ordre où elles ont été effectuées.

Ces Tableaux révèlent l'existence, comme dans le cas du platine (¹), d'un intervalle optimum de titre en ammoniac et de température avec diminution des plus forts rendements quand on passe de la surface polie à grand rayon de courbure aux grains de faible dimension; la reproduction en traits discontinus dans le troisième graphique des courbes de rendement 80 pour 100 du premier et du second montre d'autre part que la dépréciation du rendement ne change pas sensiblement la température optima. Cette température est à peu près la même qu'avec la mousse de platine; mais, dans le cas présent, les titres les plus favorables sont fournis par des mélanges beaucoup moins riches en air.

CHIMIE MINÉRALE. — *Phénomènes d'oxydation parmi les complexes cyanurés du nickel; valence, coordination, coloration.* Note de MM. **André Job** et **André Samuel**, présentée par M. Georges Urbain.

Quand on étudie l'oxydation des composés métalliques en solution, on ne tarde pas à reconnaître que la formation des complexes y joue un rôle important. Une analyse approfondie de ces phénomènes d'oxydation peut donc tendre à préciser les notions de coordination et de valence, et peut-être à donner de nouveaux critères de leur interprétation électronique. C'est ce qui nous a décidés à entreprendre la présente étude; nous espérons montrer sur un exemple simple comment cette idée directrice peut suggérer des observations nouvelles.

(¹) *Bulletin de la Société chimique de France*, 4ᵉ série, t. 25, p. 489.

On ne connaissait jusqu'ici, en solution, que deux complexes cyanurés du nickel, le nickelocyanure des traités classiques (ou nickel-2-tétracyanure) et son produit de réduction. C'est ce dernier qui va nous occuper tout d'abord. L'existence en a été établie par une expérience de Papasogli reprise par Moore, puis complétée plus récemment par Bellucci et Corelli : le nickelocyanure en solution dans l'eau peut être réduit par un amalgame alcalin, et de la liqueur, qui a pris une coloration rouge intense, on peut précipiter par l'alcool un composé de formule $Ni(CN)^3K^2$ où le nickel est monovalent.

Coordination 3, *valence* 1. — Nous avons voulu, dans la solution même, déterminer l'indice de coordination du complexe. Si cet indice est réellement 3, c'est que le métal réducteur, disons le potassium, a détaché un CN du nickelocyanure initial, et nous devons trouver une molécule de KCN libre dans la liqueur. Nous la trouvons en effet par un réactif très simple, le cyanure de nickel précipité $Ni(CN)^2$; il entre en solution à la faveur du KCN et le consomme pour reformer $Ni(CN)^4K^2$.

Valence 1, *coordination* 4. — Nous avons cherché à élever l'indice de coordination sans modifier la valence. Nous y avons réussi en fixant l'oxyde de carbone sur le premier composé. En agitant la solution rouge au contact de ce gaz, on constate une absorption rapide qui correspond à une molécule de CO pour un atome de nickel. On ne révèle pas de KCN libéré dans la liqueur. CO s'est donc simplement ajouté à l'anion $[Ni(CN)^3]^=$ et le nouvel indice de coordination est 4. *En même temps on constate que la liqueur est devenue presque incolore* [1].

Oxydation. Coordination 4, *valence* 2. — Les premiers observateurs ont attribué au complexe rouge une très grande instabilité. D'après eux, dès la température ordinaire, il décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène et reformant $Ni(CN^4)K^2$. Nous avons trouvé la raison de cette instabilité : c'est la présence des ions $\overline{CN}$. Quand la liqueur est privée de KCN, elle est d'une stabilité parfaite. Mais dès qu'on y ajoute du KCN, l'action de l'eau paraît catalysée, et, pour une concentration suffisante de ce sel, la décomposition se fait à froid, en quelques instants : *il semble donc qu'un excès d'ions $\overline{CN}$ libres tend à donner au complexe un indice de coordination supérieur, incompatible avec la valence* 1. La mesure du dégagement d'hydrogène

---

(1) L'acétylène est absorbé pareillement et donne un complexe incolore. Ajoutons que nous avons également fixé CO sur le cyanure de cobalt divalent en présence d'une quantité calculée de KCN et formé un carbonylcobaltocyanure.

atteste bien le passage du nickel de la valence 1 à la valence 2. On peut aussi provoquer ce passage sans excès de cyanure; il suffit pour cela d'agiter la solution rouge au contact de l'air. *La liqueur devient jaune pâle.* En même temps un précipité de $Ni(CN)^2$ apparaît, et l'on vérifie la formule

$$2[Ni(CN)^3K^2] + O + H^2O \rightarrow Ni(CN)^2 + Ni(CN)^4K^2 + 2KOH.$$

Ainsi la valence 2 n'est possible pour le complexe soluble que si l'on atteint la coordination 4.

Valence 2, *coordination* 6. — La solution jaune de nickelocyanure, quand on y ajoute un excès de KCN, prend une coloration rouge foncé d'acide chromique. Ce phénomène ne semble pas avoir attiré l'attention des chimistes. C'est pourtant la preuve qu'il se forme un nouvel anion complexe. Il est dissociable, car la couleur s'atténue exagérément avec la dilution. Nous avons fait état de cette dissociation même pour déterminer la formule probable $[Ni(CN)^6]^{\equiv}$. En effet, si *deux* ions $\overline{CN}$ concourent avec $[Ni(CN)^4]^{=}$ à former le nouvel anion coloré, la concentration des ions $\overline{CN}$ intervient par son *carré* dans l'équation d'équilibre. Cette équation prend donc une forme qui se trouve caractéristique de la coordination 6. Or elle exprime justement la loi de dilution, c'est-à-dire la loi de la disparition des ions colorés pour une dilution croissante. Nous avons fait au spectrophotomètre plusieurs séries de mesures que nous décrirons dans un mémoire détaillé et qui ne laissent aucun doute à cet égard : le nouvel anion correspond bien à l'indice 6. *Il existe donc un composé* $Ni(CN)^6K^4$ *très fortement coloré* (1).

Coordination 6, *valence* 3. — Revenons maintenant au nickel-1-tricyanure, et soumettons-le, non plus à l'oxygène libre, mais au gaz NO. On observe alors un fait inattendu : la solution rouge tend d'abord à se décolorer, mais l'absorption continue, et la couleur devient d'un violet intense. Nous avons reconnu qu'il se forme un complexe nouveau où le nickel est trivalent, et où s'introduit NO hydrogéné, c'est-à-dire l'hydroxylamine. En effet, si l'on renonce à NO, mais qu'on ajoute d'avance de l'hydroxylamine à la liqueur rouge, puis qu'on la soumette à l'oxygène, on retrouve les mêmes apparences.

(1) Si on l'a méconnu jusqu'ici, c'est sans doute parce que ses solutions évaporées ne laissent que des cristaux de KCN et de $Ni(CN)^4K^2$. Il est en effet plus soluble que les deux produits de sa dissociation. Rossi (*Gazzetta*, 1915) a étudié la conductibilité des solutions de $Ni(CN)^4K^2$ en présence de KCN et conclu à l'absence de toute combinaison. Mais il opérait précisément en solution diluée, c'est à dire dans des conditions où $[Ni(CN)^6]^{\equiv}$ est détruit.

Bien mieux, on peut préparer le complexe violet directement à partir du nickel divalent lui-même. On dissout dans l'eau une molécule de $Ni(CN)^4K^2$, on y met en suspension une molécule de $Ni(CN)^2$ et l'on ajoute environ 3 molécules d'hydroxylamine et 6 de potasse. La liqueur se colore en violet et prend rapidement un pouvoir oxydant maximum qui correspond bien au nickel trivalent. $Ni(CN)^2$ est entré en solution, si bien que chaque atome de nickel groupe finalement 3 $\overline{CN}$ et une molécule d'hydroxylamine. L'indice 6 étant ici hautement probable, nous attribuons provisoirement au complexe violet la formule $[Ni(CN)^3(OH)^2(NH^2OH)]K^2$. Nous y reviendrons dans une prochaine note où nous analyserons complètement le mécanisme de cette oxydation [1].

En résumé, nous venons de décrire cinq types de complexes cyanurés du nickel; deux seulement sont presque incolores, ce sont les complexes d'indice 4 (valence I et valence 2). Pour l'indice de coordination 3 (valence I) et pour l'indice 6 (valence 2 et valence 3), les bandes d'absorption dans le spectre visible sont très fortement marquées. Il reste à chercher de ces faits une interprétation électronique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Identification des beurres de cacao par les courbes de miscibilité.* Note [2] de M. **Marange** [3], présentée par M. A. Haller.

M. Louïse [4] a indiqué une méthode d'identification des huiles et des matières grasses par les courbes de miscibilité; continuant ses travaux, j'ai trouvé que, par rapport à un liquide type judicieusement choisi (aniline pure, identifiée par sa courbe de miscibilité avec un liquide

(1) Un premier complexe de nickel trivalent a été obtenu en 1913 par K.-A. Hofmann; le nickel y est lié à 6 molécules ou restes de formoxime. Nous expliquerons précisément ce rôle, en apparence spécifique, de l'hydroxylamine ou des oximes réductrices.

(2) Séance du 2 juillet 1923.

(3) Rosset et Marange, Pli cacheté n° 333, *Société chimique de France*.

(4) Louïse, *Comptes rendus*, 1907, 1909 et 1910; *Annales des Falsifications*, 1910 et 1911. — L'étude de la miscibilité a fait l'objet d'autres travaux : Crismer, *Indices Crismer pour les matières grasses;* Cherchefsky, *Comptes rendus*, 1910, p. 1338; *Annales de Chimie analytique*, 1921; Rosset, *Revue de Chimie analytique*, 1913; *Thèse de doctorat*, Nancy, 1921; Chavanne et Simon, *Comptes rendus*, 1919; Dubrisay, Tripier et Toquet, *Comptes rendus*, t. 167, 1918.

nettement défini, l'alcool à 50° alcoométriques, vérifié par la densité à 15°) :

1° Les beurres de cacao reconnus purs (par les valeurs des indices d'iode, de saponification et la déviation réfractométrique exigés actuellement) donnaient des courbes de miscibilité identiques, se groupant en un ensemble, dont les extrêmes diffèrent au maximum de 2°,75.

2° Les matières employées couramment pour la falsification (végétaline, chocolite, etc.) ne donnent pas, dans les mêmes conditions, le phénomène de miscibilité, le beurre d'Illipé excepté.

3° Leur addition, dans une proportion minime, au beurre de cacao pur, influe suffisamment les températures de miscibilité réciproques, pour permettre de déceler la fraude.

J'ai suivi la technique indiquée par M. Louïse.

L'échantillon à identifier, matière grasse ou chocolat, est épuisé au Soxhlet, par l'éther anhydre, de préférence, la solution est concentrée par distillation à la pression atmosphérique, puis évaporée sous vide de 12^{mm} environ à 50°, pendant 4 à 5 heures, de façon à éliminer complètement l'éther et l'humidité.

[La température de miscibilité est très sensible à des traces d'eau (1), j'ai cependant constaté souvent, au cours de mes recherches, des différences, seulement minimes, entre les températures des matières grasses fondues et filtrées et celles des mêmes échantillons, épuisés par l'éther et mis sous vide.]

On pèse, dans une série de gros tubes à essai, des poids différents de matière grasse, ainsi préparée ; on ajoute à chacun d'eux 10$^{cm^3}$ d'aniline type (2) mesurés à la pipette de précision, on ferme par un bouchon muni d'un thermomètre gradué en $\frac{1}{5}$ de degré, on chauffe à une température convenable, dans l'appareil de M. Louïse, et détermine la température de miscibilité. En opérant sur chaque essai, on obtient un ensemble de points, qui constituent la courbe respective de l'échantillon à identifier.

L'expérimentation est donc des plus simples et les déterminations très nettes.

Les résultats de mes recherches sont traduits par les courbes ci-contre.

J'ai expérimenté :

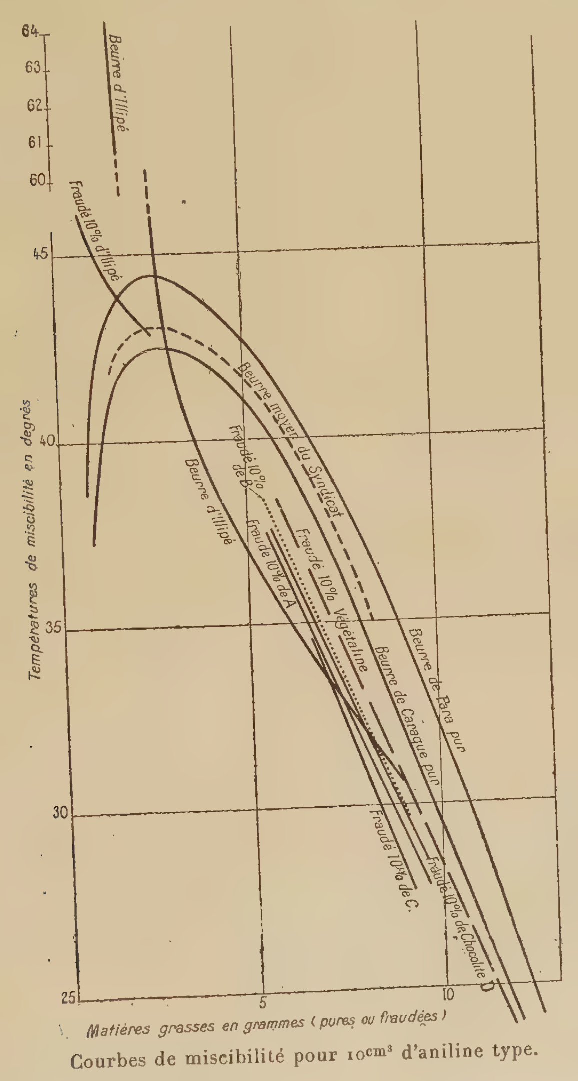
1° Sur les beurres de cacao purs de provenances diverses : Haïti, Puerto-Cabello, Bahia, Para, Carupano, Lagos. Beurre de Pousse, Caraque, puis sur deux beurres moyens, un beurre de cacao solubilisé moyen, un cacao et

(1) Rosset, *Méthode d'alcoométrie par les courbes de miscibilité.*

(2) Aniline type, 10$^{cm^3}$ d'alcool à 50° alcoométriques et 8^g,15 d'aniline à 21°,5; 10^g,21 à 31°,7; 12^g,25 à 39°,5. Cette aniline type peut être facilement reproduite au moyen de l'équation de mélange, indiquée par M. Rosset.

un cacao solubilisé, que le Syndicat des Chocolatiers de France avait bien voulu m'adresser.

2° Sur neuf échantillons de chocolat de marques diverses et réputées.



Courbes de miscibilité pour 10$^{cm^3}$ d'aniline type.

Les températures de miscibilité de tous ces échantillons se sont groupées dans les limites indiquées pour les beurres purs.

3° Sur la végétaline et la chocolite, graisses A, B, C envoyées par le Syndicat des Chocolatiers de France. Ces produits ne donnent pas le phénomène de miscibilité avec l'aniline type; mais leur addition, à 10 pour 100

au beurre de cacao moyen du Syndicat, m'a donné des différences sensibles, différences augmentant pour des teneurs plus élevées.

4° Sur le beurre d'Illipé. Sa courbe est nettement distincte de celles des beurres de cacao purs, les écarts présentent le maximum pour des poids faibles, inférieurs à 5g. Et c'est sur ces quantités minimes qu'il faut expérimenter pour déceler cette fraude. La détermination de la température de miscibilité est alors délicate mais précise, et la conclusion tirée de sa valeur, radicale, ainsi que l'ont montré certains échantillons fraudés à 10 ou 15 pour 100 d'Illipé, sur ma demande, et répartis à mon insu dans un lot de chocolats réputés purs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la p-chlorodiphénylsulfone.* Note de M. **Haehl**, présentée par M. A. Haller.

Beckurts et Otto ont fait réagir le chlorobenzène sur le chlorure de l'acide benzènesulfonique en présence de chlorure d'aluminium [1]. Ils ont obtenu un produit qui fond à 93°. L'analyse de cette substance s'accorde avec la composition d'une monochlorodiphénylsulfone, mais les auteurs n'indiquent pas la position du chlore, position que la condensation ne laisse pas prévoir. Nous avons prouvé que le produit ainsi obtenu est la *p*-chlorodiphénylsulfone, et nous en avons déterminé la constitution de la façon suivante :

Nous sommes parti de l'acide sulfanilique qui, par diazotation et traitement au chlorure cuivreux en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, se transforme en acide *p*-chlorobenzènesulfonique. On diazote une molécule d'acide sulfanilique dans l'acide chlorhydrique concentré en excès par une molécule de nitrite de soude. Le chlorhydrate de l'acide sulfanilique insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré disparaît peu à peu et l'on obtient une solution limpide du diazoïque qu'on verse d'un seul coup dans de l'acide chlorhydrique contenant en suspension une molécule de chlorure cuivreux porté à 50°-60°. Il y a dégagement d'azote et la dissolution reste parfaitement limpide. On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré et l'on isole ensuite l'acide *p*-chlorosulfonique formé à l'état de sel de sodium par une dissolution concentrée de chlorure de sodium. Le

(1) Beckurts et Otto, *D. ch. G.*, t. 11, 1878, p. 2067. — Otto, *Ibid.*, t. 19, 1886, p. 2418.

rendement est de 95 pour 100. Le *p*-chlorosulfonate de sodium est transformé à l'aide du pentachlorure de phosphore en chlorure d'acide *p*-chlorobenzènesulfonique. Ce produit, obtenu pour la première fois par Goslich [1], cristallise en prismes dans l'éther et fond à 55°.

Nous avons condensé ce chlorure d'acide avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre. On dissout 10g de chlorure d'acide dans 100^{cm^3} de benzène anhydre et l'on ajoute 10g de chlorure d'aluminium. On chauffe au reflux pendant 10 heures. Lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'acide chlorhydrique, on ajoute encore 5g de chlorure d'aluminium et l'on chauffe pendant 10 heures. On distille ensuite le benzène en excès, on traite à l'eau et l'on filtre. On obtient une masse brune granuleuse qu'on recristallise de l'alcool chaud et qu'on décolore au noir animal.

$$HO^3S\langle\quad\rangle NH^2 \rightarrow HO^3S\langle\quad\rangle N=N-Cl \rightarrow HO^3S\langle\quad\rangle Cl \rightarrow ClO^2S\langle\quad\rangle Cl$$

$$Cl\langle\quad\rangle SO^2Cl + \langle\quad\rangle \xrightarrow{AlCl^3} \langle\quad\rangle SO^2\langle\quad\rangle Cl$$

La *p*-chlorodiphénylsulfone ainsi obtenue fond à 93°. Elle est en feuillets ou en cristaux rhombiques qui rappellent ceux de chlorate de potassium. Elle est insoluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool chaud, moins soluble dans l'alcool froid, bien soluble dans l'éther et le benzène à froid.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
Cl pour 100	14,06	14,30
S pour 100	12,67	12,45

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chlorure de cumylmagnésium.* Note de M. L. Bert, présentée par M. A. Haller.

Le chlorure de cumyl se combine au magnésium, au sein de l'éther anhydre :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{cases} + Mg = C^6H^4\begin{cases}CH^2MgCl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{cases}.$$

Cette formation de chlorure de cumylmagnésium est toujours accompa-

---

[1] Goslich, *Lieb. Ann.*, t. 180, p. 106.

gnée de celle de dicumyle :

$$2\,C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{matrix}\right. + Mg = MgCl^2 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2 & & & & CH^2\\ & (1) & (1) & & \\ CH(CH^3)^2 & (4) & (4) & (CH^3)^2CH & \end{matrix}\right\rangle C^6H^4.$$

I. La préparation du magnésien présente quelques particularités : il est nécessaire de la catalyser au début, en ajoutant au magnésium en tournure quelques gouttes de bromure d'éthyle dissous dans un peu d'éther, puis, la réaction amorcée, on y fait tomber goutte à goutte le chlorure de cumyle dissous dans trois ou quatre fois son volume d'éther anhydre. Le chlorure de cumylmagnésium commence aussitôt à se déposer sur le magnésium sous forme d'une masse pâteuse vert jaunâtre qui isole le métal et ralentit la réaction. On évite cet inconvénient en agitant mécaniquement le contenu du ballon pendant toute la durée de l'opération. Quand l'ébullition de l'éther a cessé, on chauffe une heure encore au bain-marie.

Le magnésium ne disparaît jamais complètement.

Le bilan de la réaction est fourni par l'analyse immédiate du produit de la décomposition par l'eau. On recueille ainsi du *p*-cymène, du dicumyle, du chlorure de cumyle en excès et une petite quantité du carbure $C^{20}H^{24}$, décrit par Errera [1], provenant de la décomposition du chlorure par la chaleur :

$$2\,C^5H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{matrix}\right. = C^{20}H^{24} + 2\,HCl.$$

En opérant à partir de $4^g,8$ de magnésium ($0^{at},2$) et de $33^g,7$ de chlorure de cumyle ($0^{mol},2$), on récupère environ 20 pour 100 du magnésium mis en œuvre et l'on obtient des quantités de *p*-cymène et de dicumyle correspondant respectivement à 60 et à 40 pour 100 du magnésium entré en réaction, déduction faite du poids de métal combiné au catalyseur.

Le *p*-cymène obtenu bout à 175°-178° (corrigé); il a été identifié par sa transformation en sulfocyménate de baryum caractéristique.

Le dicumyle se présente sous forme d'une huile jaune pâle, bouillant sans décomposition vers 350°, donnant à l'analyse :

$C = 90,53$; $H = 9,80$ (théorie : $C = 90,22$; $H = 9,77$ pour 100);
Poids moléculaire (méthode ébullioscopique de Landsberger) : 258; $C^{20}H^{26} = 266$.

II. Le chlorure de cumylmagnésium possède la remarquable aptitude réactionnelle des magnésiens.

---

[1] *Gazzetta chimica italiana*, t. 14, 1884, p. 277.

Il permet, par exemple, de réaliser aisément la synthèse de l'alcool cuminique par le processus :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll}CH^2MgCl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. \xrightarrow{O} C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll}CH^2OMgCl & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right. \xrightarrow{H^2O} C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll}CH^2OH & (1)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\end{array}\right..$$

L'alcool obtenu bout vers 246° (corrigé) et donne à l'analyse :

$C = 79,5$; $H = 9,46$ (théorie : $C = 80,0$; $H = 9,33$ pour 100).

Le rendement s'élève à 25 pour 100 du rendement théorique.

Nous poursuivons l'étude du chlorure de cumyle comme agent de synthèse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les furfural- et difurfural-γ-méthylcyclohexanones.* Note (1) de Mlle **N. Wolff**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note précédente (2), nous avons décrit la furfural-α-méthylcyclohexanone, quelques-uns de ses dérivés et les mono- et difurfuralcyclohexanones (3).

Ici nous exposerons la préparation des furfural-γ-méthylcyclohexanones et de leurs produits de réduction ainsi que des produits de réduction des mono- et difurfuralcyclohexanones.

---

(1) Séance du 2 juillet 1923.

(2) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1469.

(3) Dans la littérature chimique on donne indistinctement les noms de furfurane et de furane au composé I, de furfurol ou de furol à l'aldéhyde furfurylique II, et d'alcool furfurylique au composé III :

I. O / CH, CH / CH—CH (cycle)

II. O / CH, C — CHO / CH—CH (cycle)

III. O / CH, C — CH^2 — OH / CH—CH (cycle)

IV. O / CH, C — CH^2 — / CH—CH (cycle)

V. O / CH, C — CH = / CH—CH (cycle)

Si l'on considère maintenant les radicaux correspondant à chacune de ces molécules,

Les γ- et β-méthylcyclohexanones, qui contiennent le groupe

$$-CH^2-CO-CH^2-$$

doivent, comme la cyclohexanone, donner deux produits de condensation avec le furfurol. Nos essais, effectués avec la γ-méthylcyclohexanone dans les mêmes conditions, ne nous ont cependant donné qu'un corps cristallisé, dont les propriétés ressemblent à celles des produits monofurfuraliques.

La fraction, qui, à la distillation sous pression réduite, passe au-dessus de 200°, consiste en une huile jaune et visqueuse, qui n'a pas cristallisé.

Nous avons opéré avec 100^g de γ-méthylcyclohexanone, 65^g d'amidure de sodium et 160^g de furfurol et nous avons obtenu 47^g d'une huile bouillant de 160°-200° sous 20^{mm} et à peu près autant d'une fraction passant de 200° à 230°. La fraction 160°-200° se prend partiellement en masse, lorsqu'elle est exposée au froid. Essoré et recristallisé le produit se présente sous la forme de cristaux jaunâtres fondant à 43° et très solubles dans les solvants organiques. Ils constituent *la monofurfural-γ-méthylcyclohexanone*, à laquelle nous attribuons la formule

```
          CO                  O
   CH²  /    \  C = CH — C  /   \  CH
       |      |             ||    ||
   CH²  \    /  CH²      HC ——— CH
          CH
          |
          CH³
```

N'ayant pas obtenu la difurfural-γ-méthylcyclohexanone cristallisée par

---

celui de l'alcool IV se déduit aisément du nom de ce composé et deviendra furfuryle, comme celui de l'aldéhyde deviendra furfural ou furfurylidène V.

La nomenclature reste muette sur l'appellation du radical

```
        O
  CH  /   \  C —
     ||    ||
  CH ——— CH
       VI
```

Sur le conseil de M. Haller nous proposons : 1° de réserver le nom exclusif de furane au noyau I et d'attribuer le nom de furfurane, qui lui est actuellement synonyme, à l'α-méthylfurane; 2° de donner le nom de furyle, dérivé de furane, comme éthyle dérivé d'éthane, au radical VI et celui de furfuryle IV restera ainsi logiquement le radical de l'alcool furfurylique.

la condensation au moyen de l'amidure de sodium, nous avons essayé le méthylate de sodium comme agent de condensation ([1]).

30^g de γ-méthylcyclohexanone et 50^g de furfurol, traités par 12^g de sodium dissous dans 200$^{cm^3}$ d'alcool méthylique absolu, nous ont fourni 34^g de *difurfural-γ-méthylcyclohexanone symétrique*.

Ce composé est soluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'alcool, il forme des aiguilles d'un jaune vif, fondant à 94°.

L'huile qui accompagne les cristaux donne, lorsqu'elle est distillée, une petite quantité de monofurfural-γ-méthylcyclohexanone et des matières jusqu'à présent incristallisables. Ces substances sont, sans doute, constituées par des produits de condensation de la γ-méthylcyclohexanone sur elle-même.

CHIMIE ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE. — *Sur la xanthyl-allantoïne.* Note de MM. R. **Fosse** et A. **Hieulle**, présentée par M. E. Roux ([2]).

1. *Le xanthydrol permet de précipiter, sous forme de son dérivé xanthylé, de très faibles quantités d'allantoïne :*

$$O\left\langle{C^6H^4 \atop C^6H^4}\right\rangle CHOH + H-NH-CO-NH-\underset{\displaystyle CO-NH}{\underset{|}{CH}}-NH-CO$$

$$= H^2O + O\left\langle{C^6H^4 \atop C^6H^4}\right\rangle CH-NH-CO-NH-\underset{\displaystyle CO-NH}{\underset{|}{CH}}-NH-CO$$

A. Si au milieu contenant

Allantoïne	0^g,005
Acide acétique	1$^{cm^3}$
Eau	0$^{cm^3}$,25

on ajoute

Xanthydrol pur	0^g,02

on voit, après dissolution du réactif par légère agitation, se déposer, en 3 minutes environ, la xanthyl-allantoïne, formée au microscope de fines aiguilles groupées en étoiles, éventails ou gerbes, rappelant la xanthyl-urée,

([1]) Wallach, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. 29, p. 1596.

([2]) Voir R. Fosse et A. Hieulle, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1719.

recristallisée de l'alcool. La liqueur témoin sans allantoïne demeure indéfiniment limpide.

B. La solution

Allantoïne	$0^g,002$
Acide acétique	1^{cm^3}
Eau	$0^{cm^3},5$

additionnée de

Xanthydrol	$0^g,01$

dépose, en 20 minutes environ, des cristaux caractéristiques. Le même précipité apparaît encore, mais plus lentement, après plusieurs heures, en ne prenant qu'un milligramme seulement d'allantoïne. La solution témoin, limpide 17 heures après sa préparation, abandonne ensuite un peu de xanthane et de xanthone.

2. *La xanthyl-allantoïne ne peut être confondue avec la xanthyl-urée.* — Elle s'en distingue non seulement par l'analyse quantitative, la détermination du point de fusion-décomposition, la solubilité, la forme cristalline, mais aussi par son attitude à l'égard des alcalis et par d'autres réactions caractéristiques.

L'alcool méthylique bouillant au reflux ne dissout qu'une quantité extrêmement faible d'urée-xanthylée. Par concentration et refroidissement, se dépose une trace de matière floconneuse, formée de filaments microscopiques, généralement groupés, fondant avec décomposition, tube étroit, après plusieurs minutes de séjour dans la vapeur d'oxyde phényle en ébullition (261° n. c.). Dans les mêmes conditions la xanthyl-allantoïne entre plus abondamment en solution et cristallise en lamelles losangiques, fondant à 214°-215°, après coloration vers 210°.

3. *Fixation de potasse par la xanthyl-allantoïne en suspension dans une solution de cet alcali.* — Au contact de la liqueur $\frac{N}{1}$ de KOH, cet uréide-xanthylé ne disparaît pas et semble même sans action, comme la xanthyl-urée dans les mêmes conditions. Cette inertie n'est cependant qu'apparente, car la xanthyl-allantoïne, quoique insoluble dans l'eau, triturée avec la potasse normale, la détitre en lui prenant de l'alcali, qu'elle fixe à l'état de combinaison très peu soluble.

4. *Dissolution de la xanthyl-allantoïne dans la potasse, régénération de ce corps de sa solution alcaline : Expérience I.* — La xanthyl-allantoïne, insoluble ou extrêmement peu soluble dans KOH $\frac{N}{1}$, peut se dissoudre dans cet alcali à

une plus grande dilution, si l'on opère ainsi qu'il suit. On triture $0^{g},1$ de matière avec 1^{cm^3} de KOH $\frac{N}{1}$. La dissolution ne se produit point; elle a lieu, si l'on dilue le mélange avec une grande quantité d'eau : 30^{cm^3}. Au contact de KOH $\frac{N}{1}$, on obtient une combinaison potassique, insoluble ou extrêmement peu soluble dans cette liqueur $\frac{N}{1}$, soluble, au contraire, dans KOH 20 à 30 fois plus étendue.

Expérience II. — La solution alcaline, préparée d'après l'expérience I, légèrement acétifiée, abandonne un précipité volumineux, ressemblant à de l'hydrate d'alumine. En le dissolvant dans l'alcool méthylique bouillant, après expression entre des feuilles de papier à filtrer, on obtient, par refroidissement, des lamelles losangiques de xanthyl-allantoïne. De là, résulte donc la possibilité de séparer la xanthyl-urée de la xanthyl-allantoïne.

5. *Transformation de la xanthyl-allantoïne en xanthyl-allantoate de potassium :*

$$\begin{array}{l} NH-CO-NH-CH-NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad CO-NH-CO \\ C^6H^4\langle {}^{CH}_{O} \rangle C^6H^4 \end{array} \xrightarrow{+KOH} \begin{array}{l} NH-CO-NH-CH-NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad | \qquad\qquad COOK \quad CO \\ C^6H^4\langle {}^{CH}_{O} \rangle H^4C^6 \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH^2 \end{array}$$

Il suffit d'abandonner un ou deux jours à la température ordinaire ou de chauffer légèrement la solution alcaline de xanthyl-allantoïne. Le sel de potassium, en petits cristaux brillants, argentés, très peu soluble, commence à apparaître presque aussitôt après la préparation de la solution. Recueilli par centrifugation, lavé, séché jusqu'à poids constant, d'abord à 40°, puis vers 100°; il répond à la formule

$$NH^2-CO-NH-\underset{\displaystyle COOK}{\underset{|}{CH}}-NH-CO-NH-CH\langle {}^{C^6H^4}_{C^6H^4} \rangle O \quad \text{ou} \quad C^{17}H^{15}O^5N^4K.$$

	Trouvé.		Calculé pour la formule ci-dessus.
N pour 100..........	14,04	14,05	14,21
K »	9,08	9,19	9,92

6. *Propriétés réductrices de la xanthyl-allantoïne.* — Si l'on chauffe, au bain-marie bouillant, ce corps ($0^{g},1$) avec HCl fumant (5^{cm^3}), il se colore et

se dissout en formant le chlorure de xanthyle instable et l'allantoïne :

$$O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH-NH-CO-NH-\begin{array}[t]{l}CH-NH\\ \;|\qquad\;\diagdown\\ CO-NH-CO\end{array}$$

$$\xrightarrow{+HCl}\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]Cl+NH^2-CO-NH-\begin{array}[t]{ll}CH-&NH\\ \;|&\;|\\ CO&\;|\\ \;|&\;|\\ NH-&CO\end{array}$$

Puis, le sel de pyrile et l'allantoïne se décomposent à leur tour et l'acide glyoxylique prend naissance. Pour caractériser cet acide aldéhyde, on évapore à sec, reprend le résidu par l'eau (5^{cm^3}), on triture et on filtre. La solution, additionnée de soude, réduit : le réactif de Nessler à froid; la liqueur de Fehling à chaud; le réactif de Tollens, lentement à froid, très rapidement à chaud.

7. Ces expériences montrent, en outre de l'intérêt qu'elles présentent pour l'identification de l'allantoïne, la possibilité d'obtenir avec son dérivé xanthylé plusieurs des réactions de l'allantoïne, mises en lumière par Schlieper, Mulder, Ponomareww, L.-J. Simon et Chavanne, Behrend, Schultz, Bougailt et Gros, More, etc.

CHIMIE ORGANIQUE — *Préparation de pétrole à partir d'huiles végétales.* Note (¹) de M. A. **Mailhe**, transmise par M. Paul Sabatier.

J'ai montré, antérieurement (²), que l'on peut préparer certains constituants du pétrole (éther, essence, pétrole lampant) en décomposant les huiles végétales par pyrogénation catalytique, et hydrogénant ultérieurement les produits formés. On n'obtient pas dans cette transformation des huiles lourdes, ni des huiles de graissage.

On pouvait se demander s'il ne serait pas possible de les atteindre, en partant des corps gras que la nature peut renouveler d'une manière permanente.

J'ai indiqué que les produits de la pyrogénation catalytique des huiles végétales et animales sont constitués en majeure partie par des carbures

(¹) Séance du 9 juillet 1923.

(²) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 358 et 658, et t. 176, 1923, p. 35.

éthyléniques. Ils ont une couleur jaune et une odeur forte. Or, on sait que de semblables composés possèdent la propriété de se polymériser sous l'influence de certains corps condensants et particulièrement du chlorure de zinc.

Effectivement, en chauffant pendant quelques heures les hydrocarbures de la pyrogénation catalytique, bouillant entre 240°-280°, avec 10 pour 100 de chlorure de zinc, on les transforme partiellement en produits distillant au-dessus de 330°, et présentant une très grande viscosité.

Mais un phénomène inattendu s'est produit en même temps. Les huiles non polymérisées, qui distillent de nouveau entre 240° et 280°, ont perdu leur couleur jaune et leur odeur âcre. Elles sont incolores et fluorescentes. Cette constatation m'a amené à rechercher si le chlorure de zinc fondu pourrait, en provoquant la déshydratation des huiles végétales, amener leur dislocation à chaud, par un simple cracking à la pression ordinaire, et conduire à du pétrole.

Dans une chaudière en cuivre, j'ai introduit 300^g d'huile de colza et 30^g de chlorure de zinc fondu. En chauffant entre 350° et 400°, il se dégage de l'eau, de l'acroléine, un gaz peu riche, et l'on condense 170^g d'un liquide légèrement acide. Après neutralisation par la soude diluée et lavage à l'eau, sa densité est $D_{18} = 0,8358$.

Par rectification, on isole d'abord : 1° une portion jusqu'à 150°, $D_{18} = 0,7202$, analogue à l'essence américaine; 2° une partie distillant de 150° à 240°, $D_{18} = 0,7796$, analogue à du pétrole lampant; 3° de 240° à 320°, des huiles lourdes, ayant les densités suivantes :

240°-280°	$D_{18} = 0,8115$
280°-300°	0,8358
300°-320°	0,8436

4° des huiles distillant jusqu'à 400°.

Toutes ces portions sont constituées exclusivement par un mélange d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques.

Ces différentes fractions, séparées à leur tour de 10 en 10 degrés, permettent d'identifier quelques-uns de ces carbures. Ainsi, celle qui bout de 75° à 90°, a une densité $D_{18} = 0,6812$. Elle est formée surtout d'hexane et d'hexylène, mélangés aux deux carbures en C^7, qu'il est difficile d'éliminer.

Lorsqu'on chauffe avec du chlorure de zinc fondu, les huiles lourdes bouillant au-dessus de 300°, elles se polymérisent partiellement. On obtient

un liquide, dont la rectification sous pression de 37^{mm} fournit, entre 250°-280°, une huile jaune fluorescente, très visqueuse, $D_{18} = 0,9004$.

En poussant encore plus loin la polymérisation, on atteint une huile qui se prend en masse par refroidissement et fond vers 40°-42°.

Ces résultats montrent que l'action déshydratante du chlorure de zinc, jointe au « cracking », produit sur l'huile de colza une destruction profonde qui conduit à un véritable pétrole de même nature que le pétrole américain.

En outre, l'action polymérisante de ce même sel fournit des huiles visqueuses, utilisables comme lubrifiants.

On arrive ainsi à presque tous les constituants du pétrole naturel.

Il reste un résidu de coke léger, imprégné d'huiles lourdes. Le chlorure de zinc peut être régénéré par dissolution dans l'eau.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *L'action des antioxygènes sur le caoutchouc.* Note (1) de MM. **André Helbronner** et **Gustave Bernstein**, présentée par M. Charles Moureu.

MM. Moureu et Dufraisse ont montré dernièrement (2) que des traces de composés phénoliques introduites dans des substances autoxydables très diverses paralysaient l'action de l'oxygène sur ces substances et assuraient leur conservation, par un processus catalytique pour lequel ils ont proposé une théorie. Ils ont donné à ces catalyseurs particuliers le nom d'antioxygènes, et, parmi les substances qui sont justiciables de ce procédé de stabilisation ils ont cité, en particulier, le caoutchouc.

Nos expériences poursuivies depuis 1913 sur cette dernière substance confirment pleinement les résultats de MM. Moureu et Dufraisse.

L'un de nous a indiqué (3) que toutes les réactions chimiques du caoutchouc sont précédées de sa dépolymérisation. Celle-ci a été constatée dans la vulcanisation à chaud et dans la vulcanisation par les rayons ultraviolets (4), dans l'action du chlorure de soufre sur le caoutchouc lors de la vulcanisation à froid (5), dans l'action de l'oxygène sur le caoutchouc (6).

---

(1) Séance du 2 juillet 1923.

(2) C. Moureu et C. Dufraisse, *Comptes rendus*, t. 174, 30 janvier 1922; t. 176, 5 mars 1923.

(3) G. Bernstein, *The Rubber Industry*, London, 1919, p. 164.

(4) A. Helbronner et G. Bernstein, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1343.

(5) G. Bernstein, *Le caoutchouc et la gutta-percha*, 1912, p. 6623.

(6) G. Bernstein, *Kolloid-Zeit.*, t. 12, 1913, p. 4 et 273.

Nous avons trouvé que lorsque la dépolymérisation s'effectue en présence d'air elle s'accompagne d'une oxydation plus ou moins intense.

Cette considération nous a amenés ensuite à établir que le « tournage au gras » du caoutchouc brut, si souvent constaté par les techniciens dans l'Industrie et qui le rend impropre à toute vulcanisation n'est qu'une résinification du produit due à l'oxydation.

Après avoir mis en évidence que les causes provoquant le « tournage au gras » sont la dépolymérisation suivie d'une oxydation, nous avons cherché à préserver le caoutchouc de l'action oxydante.

Nous avons trouvé que cette protection peut être réalisée par l'incorporation au caoutchouc de substances réductives fixant facilement l'oxygène de l'air, telles que le tannin, l'hydroquinone, etc.

Par exemple, l'addition de 0,1 pour 100 de tannin et d'hydroquinone retarde de plusieurs heures l'oxydation à l'air du caoutchouc dépolymérisé exposé dans un fort courant d'air.

Après ces constatations, nous avons poursuivi nos recherches pour l'application de ce nouveau principe de protection du caoutchouc contre l'oxydation avant, pendant et après la vulcanisation.

Nos recherches ont eu notamment pour objet d'éviter l'oxydation des compositions de caoutchouc contenant du soufre, mises à vulcaniser dans une étuve à air chaud, par additions de petites quantités de réducteurs antioxygènes ([1]).

L'addition de réducteurs en minimes quantités (0,5 à 5 pour 100) au caoutchouc contenant du soufre et soumis pendant deux heures dans une étuve à air chaud à une température de 130°, permet de réaliser une vulcanisation normale.

Au contraire, en l'absence de réducteur, le caoutchouc dépolymérisé par la chaleur, au lieu de se vulcaniser, réagit avec l'oxygène de l'air, se résinifie et se transforme en une masse gluante.

Le tannin, très efficace à une température inférieure à 130°-132°, devient inopérant aux températures plus élevées, sous l'influence desquelles ce produit se décompose.

Le point de décomposition de l'hydroquinone étant plus élevé, on l'emploie chaque fois que, pour la vulcanisation du caoutchouc à l'air chaud, on est obligé de dépasser la température de 130°.

Si nous passons maintenant à l'action préservatrice pour la conservation

([1]) A. Helbronner, Brevet français 509 667 du 19 avril 1919.

du caoutchouc brut, nos essais peuvent être résumés de la façon suivante :

N° du caoutchouc.	Durée de conservation à l'air.	Préparation de l'échantillon.	Teneur en antioxygène. — Pour 100 de tannin.
		Hevea (plantation, feuilles non fumées).	
1.	Février 1913 à mai 1922 ..	Dépolymérisation en l'absence d'air par les rayons ultraviolets en solution benzénique, formation de pellicules par évaporation du solvant dans le vide.	1
2.	Id.	Id.	0
		Congo (noisette partiellement tourné au gras).	
3.	4 fév. 1913 au 12 fév. 1922.	Une partie de gomme grasse a été mélangée avec quatre parties saines; extrait acétonique 26,4 pour 100.	0
4.	6 fév. 1913 au 9 oct. 1922.	Id.	2
5.	6 fév. 1913 au 3 mai 1922.	Id.	2

Résultats. — 1. Bonne conservation. — 2. Décomposition de la surface. — 3. Décomposition complète, masse collante extra-acétonique 42,7 pour 100. — 4. Légèrement collant, extrait acétonique 26,7 pour 100. — 5. Bonne conservation, extrait acétonique, 27,2 pour 100.

Enfin les études comparatives relatives au vieillissement du caoutchouc vulcanisé ont permis de constater que celui-ci est dû également à une oxydation à l'air. Les recherches se poursuivent pour déterminer s'il s'agit bien, comme il nous le semble, d'une oxydation du soufre avec formation d'acide sulfurique, d'où désagrégation du colloïde et oxydation de celui-ci.

Au point de vue expérimental, il a été constaté qu'un caoutchouc vulcanisé contenant 2,5 pour 100 d'hydroquinone s'est parfaitement conservé en gardant toute sa souplesse du 15 février 1913 au 4 mai 1922; le même caoutchouc ne contenant pas d'antioxygène est devenu tout à fait raide, bien que son coefficient de vulcanisation n'ait pas dépassé 2,74.

En résumé :

Le caoutchouc brut dépolymérisé est préservé de l'oxydation par la présence de faibles teneurs d'antioxygènes. Comme types de ces substances on peut citer le tannin et l'hydroquinone, Leur emploi permet :

1° de préserver le caoutchouc brut du « tournage au gras »;

2° de vulcaniser convenablement le caoutchouc à l'air chaud;

3° d'éviter au caoutchouc vulcanisé les effets du vieillissement.

CHIMIE. — *Observation directe de l'hydratation des hydrocarbures.* Note (¹) de M. **Paul Woog**, présentée par M. Marcel Brillouin.

Les différences que nous avons signalées dans l'hydratation des hydrocarbures (²) peuvent être observées directement :

Si l'on expose sous une cloche, dans une atmosphère maintenue humide, des huiles anhydres saturées et d'autres non saturées, contenues dans des cristallisoirs, on constate bientôt que les huiles saturées perdent leur transparence. Cet aspect louche, déjà sensible au bout de 24 heures en opérant à 20°, augmente progressivement et devient très apparent. Dans les mêmes conditions, les huiles non saturées restent claires, et on ne les voit perdre leur limpidité que longtemps après les premières. Lorsque, à la suite d'un séjour suffisant dans l'air humidifié, l'aspect des deux types d'huile est devenu également trouble, on constate, en chauffant parallèlement et avec précaution ces liquides, que les huiles saturées s'éclaircissent les premières : leur hydratation est donc moins profonde et moins stable. Dans une atmosphère sèche, les huiles gardent indéfiniment leur transparence. L'apparition d'un louche est encore visible dans les huiles saturées sèches, auxquelles on a incorporé des proportions d'eau inférieures à $\frac{1}{40000}$ et que l'on a refroidies à 13°. Rien ne se manifeste dans les huiles non saturées traitées de même.

L'hydratation des deux types d'huile peut être encore rendue directement visible de la manière suivante :

Lorsqu'une huile étendue sur l'eau forme des plages irisées, on observe un virage local de ces teintes à l'approche d'un corps émettant de la vapeur d'eau. Ce phénomène, déjà signalé par Charles Henry à propos de ses études sur l'irichromatine (³) est dû au bouleversement, par l'introduction de l'eau, des assises moléculaires formant la lame mince. Cette pellicule grasse, qui ne peut se développer qu'aux dépens d'une huile non saturée, est, en effet, constituée par une première couche de molécules maintenue au contact de la nappe d'eau par les doubles liaisons, et sur laquelle reposent les piles de molécules dont la hauteur correspond à la longueur d'onde des rayons colorés réfléchis. Or, les doubles liaisons éparses dans l'épaisseur

---

(¹) Séance du 9 juillet 1923.

(²) Paul Woog, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 60.

(³) Charles Henry, *Bull. Soc. Encourag.*, juin 1898, p. 735.

de la couche, ont gardé toute leur affinité pour l'eau; elles ne peuvent atteindre la couche aqueuse sous-jacente en raison de la protection réalisée par la première assise moléculaire, mais elles absorbent la vapeur d'eau qui peut venir à leur contact et se précipitent au-devant d'elle; c'est ce déplacement des molécules qui se traduit par des variations d'épaisseur de la pellicule et par le changement de coloration correspondant.

L'extension sur l'eau des hydrocarbures saturés n'étant pas possible, nous avons réalisé avec de semblables liquides des lames minces colorées, en soufflant des bulles stabilisées par l'artifice suivant : L'huile était contenue dans un filtre à plis haut de 15^{cm}, ouvert dans un entonnoir évasé de 14^{cm} de diamètre. Un tube de verre de 8^{mm} d'ouverture plongeait jusqu'au fond et laissait échapper des bulles d'air au sein de l'huile près de la pointe du filtre : celles-ci montaient lentement et sans choc à la surface, grâce à la viscosité du liquide. Les calottes minces, ainsi formées, se dirigeaient facilement vers les plis du filtre qui armaient alors les lames minces et les soutenaient pendant un temps appréciable. Les huiles non saturées fournissent, bien entendu, des bulles avec la même facilité.

Dans ces conditions, si l'on approche une goutte d'eau adhérent à un agitateur, de ces lames huileuses qui réfléchissent de vives nuances, on voit aussitôt se former à leur surface des tourbillons irisés qui suivent tous les déplacements de la goutte d'eau. Ces changements de couleur mettent en évidence la facile hydratation des carbures saturés ou non; les virages sont plus rapides sur les bulles d'huiles non saturées, grâce à l'activité des doubles liaisons, mais la variation des teintes que l'on observe sur les lames minces d'huiles saturées prouvent que là aussi il existe dans les molécules des points sensibles à la présence de l'eau.

La même expérience, faite avec des bulles soufflées dans une solution d'oléate de soude, montre une indifférence totale de la paroi colorée à la présence de la goutte d'eau : la fixité et l'éclat des couleurs restent inaltérés, même si l'eau vient jusqu'au contact de la bulle. Dans celle-ci, les molécules d'acides gras sont en effet orientées; l'affinité de leurs carboxyles ainsi que de leurs liaisons non satisfaites est annulée par le contact de ces groupes atomiques actifs avec la lame d'eau centrale que contient toute plage élémentaire d'une lame mince d'eau de savon (J. Perrin) : il n'y a donc aucune raison pour que les molécules d'acides gras se déplacent à l'approche de la goutte d'eau.

MYCOLOGIE. — *Sur un nouveau genre de Pyrénomycètes.* Note de M. A. **Loubière**, présentée par M. L. Mangin.

A plusieurs reprises, j'ai isolé, du fromage de Brie, une Mucédinée qui répond par ses caractères au *Monilia candida* et qui offre cette remarquable particularité de produire abondamment, en cultures pures, des fructifications ascosporées. Comme ces appareils ascophores ne sauraient être rapportés à aucun des genres de Pyrénomycètes déjà décrits, je désigne ce nouveau Champignon sous le nom de *Nephrospora*, en raison de ses ascospores réniformes et je dédie cette nouvelle espèce : le *Nephrospora Mangini*, à mon éminent maître, M. le Professeur Mangin.

Le *Monilia candida* se développe avec facilité sur les milieux usuels. Il donne d'abord un gazon blanc, laineux, touffu; ensuite il se condense, s'épaissit, en exsudant à sa surface des gouttelettes d'un liquide ambré. A la partie inférieure du tube de culture, les hyphes, en s'entre-croisant, forment une toile mycélienne gaufrée. Plus tard apparaissent, en grand nombre, soit à la surface, soit à l'intérieur de la lame mycélienne, les appareils ascophores, isolés ou groupés : ils ont l'aspect de granules noirs, visibles à l'œil nu.

A l'examen microscopique, le mycélium se montre formé de filaments incolores, septés, ondulés, ramifiés, enchevêtrés et de calibre irrégulier. Les hyphes portent des conidiophores assez longs ou très courts, simples ou ramifiés (*fig.* 3, 4, 5). Les conidies (*fig.* 1) sont hyalines, subsphériques ou citriformes; elles mesurent en moyenne $7^{\mu},5 \times 6^{\mu}$. Semées en goutte pendante, elles germent après quelques heures, en émettant d'abord une vésicule germinative (*fig.* 2), sorte de sphérule de laquelle partent ensuite des filaments, identiques à ceux du mycélium initial.

La sporulation est précoce : dès le deuxième jour, les conidies se montrent, en progression basifuge, à l'extrémité effilée des hyphes fructifères, en donnant des chaînettes qui comprennent parfois jusqu'à trente-cinq éléments réunis entre eux par un disjonctor très étroit. Cette germination se produit également avec des conidies âgées de plusieurs années.

Les périthèces, subcarbonacés et piriformes, mesurent de 90^{μ} à 175^{μ} de hauteur sur 85^{μ} à 150^{μ} de largeur; leur paroi a de 10^{μ} à 15^{μ} d'épaisseur et présente plusieurs couches de cellules cutinisées, brunâtres, presque noires.

Des sections verticales de périthèces adultes (*fig.* 8) permettent d'observer la présence d'un ostiole, au sommet d'un cône surbaissé.

Les thèques, exactement globuleuses et pourvues d'une paroi très mince, ne sont jamais accompagnées de paraphyses ; elles mesurent 10^{μ} de diamètre et contiennent 8 ascospores (*fig.* 9); ces ascospores (*fig.* 6) mesurent $5^{\mu} \times 3^{\mu},5$; leur couleur est d'un jaune d'or pâle et leur forme affecte nette-



Nephrospora Mangini.

Fig. 1. Conidies. — Fig. 2. Conidies en germination. — Fig. 3, 4, 5. Conidiophores. — Fig. 6. Ascospores. — Fig. 7. Germination des ascospores. — Fig. 8. Section verticale à travers un périthèce mûr. — Fig. 9 Asques. — Fig. 10. Germination d'une ascospore après 48 heures.

ment celle d'un rein : d'où le nom donné au nouveau Champignon ; elles sont munies d'un seul pore germinatif situé à l'une des extrémités arrondies.

A l'intérieur du jeune conceptacle, se trouve un pseudo-parenchyme délicat, dont les cellules polyédriques se distinguent de celles de la paroi, par leur minceur, par leur réfringence et par leur contenu doué d'une grande affinité pour les colorants. Les asques prennent naissance dans les cellules de ce pseudo-parenchyme ; ils apparaissent comme des globules clairs dans lesquels ne tardent pas à se montrer les 8 ascospores. En même temps, la région centrale de ce faux tissu commence à se gélifier et les thèques

s'assemblent vers le centre de la cavité périthéciale pour former une masse d'un jaune clair. Peu après celle-ci ne présente seulement que des ascospores groupées par huit, mais déjà libérées, par déliquescence précoce, de la membrane de l'asque.

A l'état mûr, le *Nephrospora Mangini* renferme, au centre d'un mucilage, un nucleus jaune, difficilement colorable, et constitué par l'amoncellement des ascospores. La dissémination de la gelée ascosporifère se produit par le passage au travers de l'ostiole.

En semant quelques-unes de ces ascospores en cellule Van Tieghem, on les voit germer dès le premier jour (*fig.* 7). Elles conservent leur forme et émettent au pore unique une vésicule germinative, analogue à celle produite par la conidie. En partant d'une culture monosperme, j'ai pu suivre, en détail, la germination de cette ascospore.

Issu de cet élément, le mycélium donne naissance à des filaments fructifères qui, en moins de deux jours, engendrent des conidies (*fig.* 10) identiques à celles que j'ai décrites plus haut.

Ainsi se trouve réalisé le cyclec omplet de développement du *Nephrospora Mangini*.

Par ses thèques globuleuses, non entremêlées de paraphyses, le *Nephrospora* se rapproche de *Peristomium* Lechmere et de *Fragosphæria* Shear; de plus, il rappelle le premier, par la présence d'un ostiole apical, et le second, par ses ascospores.

Mais il s'éloigne de *Peristomium* par ses ascospores et ses filaments mucédinéens et se sépare de *Fragosphæria* par le mode de déhiscence de son périthèce. Enfin et surtout il s'écarte de ces deux genres par l'absence de filaments ascogènes.

Donc le *Nephrospora Mangini* présente à la fois des caractères intermédiaires entre les Sphæriacées et les Périsporiacées.

Voici la diagnose de ce nouveau genre et de cette nouvelle espèce :

NEPHROSPORA, *nov. gen.* :

Peritheciis subcarbonaceis, ostiolatis, superficialibus v. mycelio albo flocoso conidifero plus minus immersis; ascis globosis, octosporis, aparaphysatis; sporis reniformibus, læte coloratis; conidiis catenulatis hyalinis, subglobosis v. limoniformibus.

N. MANGINI, *nov. sp.* :

Peritheciis atris, piriformibus, $90\text{-}175^{\mu}$ *altis,* $85\text{-}150^{\mu}$ *latis; ascis globosis* 10^{μ} *diam.; sporis* $5^{\mu} \times 3^{\mu},5$, *dilute aureis; conidiis* $7^{\mu} \times 6^{\mu},5$.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence de la température sur le rendement énergétique dans la germination.* Note (¹) de MM. **Émile-F. Terroine**, **R. Bonnet** et **P.-H. Joëssel**, présentée par M. L. Guignard.

Plusieurs faits importants, observés dans des domaines très différents, tendent à établir que le rendement énergétique des réactions biologiques n'est pas influencé par la température :

1° Le coefficient d'utilisation, dans le développement du *Proteus vulgaris*, est sensiblement le même à 36° et 14° (Rubner, 1906) ;

2° Lors de la multiplication de l'*Aspergillus niger*, la seule source d'énergie offerte étant le glucose, le coefficient d'utilisation de glucose est exactement identique (0,44) à 22°, 29°, 36° et 38°, c'est-à-dire à l'intérieur des limites de température compatibles avec le développement de l'organisme (Terroine et Wurmser, 1921);

3° Le rendement énergétique de la contraction musculaire paraît bien devoir être indépendant de la température (Hill, 1916).

Poursuivant nos recherches sur l'énergie de croissance, nous avons abordé l'étude du rendement énergétique dans la germination. Notre première préoccupation a donc été, là encore, de préciser l'influence que pouvaient exercer les variations de température sur la valeur de ce rendement. N'ayant pu jusqu'ici séparer, dans la dépense totale, la part de la dépense d'entretien, notre étude a porté sur le rendement énergétique brut, et cela au cours de la germination de deux graines : l'arachide (*Arachis hypogea*) et la lentille (*Lens esculenta*).

Quelles données expérimentales faut-il obtenir pour calculer le rendement énergétique brut à un moment quelconque de la germination ? Ce rendement est le rapport de la quantité d'énergie accumulée dans la totalité de la plantule à la quantité d'énergie disparue de la graine depuis le début de la germination jusqu'au moment considéré. La première donnée peut être directement acquise; la seconde est une différence entre la quantité d'énergie renfermée dans la graine avant la germination, et celle qui s'y trouve encore lorsqu'on arrête l'expérience.

Toute mesure nécessite donc la connaissance de trois valeurs : 1° l'énergie de la plantule; 2° l'énergie de la graine au début; 3° l'énergie de la graine à la récolte.

(¹) Séance du 9 juillet 1923.

Ces valeurs, obtenues par des techniques qui seront décrites dans un prochain Mémoire, ont été déterminées dans le cas de l'arachide pour des germinations ayant eu lieu à 17° et 30°, et dans le cas de la lentille pour des germinations opérées à 11°, 18° et 30°.

Nous avons relevé ci-dessous les résultats obtenus en plaçant dans chaque cas, à côté du rendement énergétique brut, la longueur de la plantule au moment de la récolte ainsi que la durée de la germination.

Arachide.

17°,5.			30°.		
Longueur de la plantule en cm.	Durée.	Rendement énergétique pour 100.	Longueur de la plantule en cm.	Durée.	Rendement énergétique pour 100.
10,0...	15 jours 6 heures	53,69	5,5...	4 jours 4 heures	51,46
13,5...	30 »	53,04	6,0...	2 » 18 »	56,09
14,0...	30 »	51,07	8,0...	4 » 4 »	56,90
29,0...	30 »	53,13	10,5...	8 » 18 »	51,50
" ...	" »	"	24,0...	10 » " »	50,80
" ...	" »	"	27,0...	7 » 18 »	53,98
" ...	" »	"	29.....	10 » " »	52,30
" ...	" »	"	30.....	5 » 20 »	56,90
	Moyennes...	52,73			53,70

Lentilles

(longueur moyenne des plantules : 9^cm^).

11°.		18°.		30°.	
Durée.	Rendement énergétique pour 100.	Durée.	Rendement énergétique pour 100.	Durée.	Rendement énergétique pour 100.
10 jours...	63,0	6 jours 5 heures...	63,06	6 jours...	62,90
10 » ...	62,50	6 » 5 » ...	63,41	6 » ...	65,00
" » ...	"	7 » 6 » ...	63,01	7 » ...	62,92
" » ...	"	" » " » ...	"	7 » ...	60,69
" » ...	"	" » " » ...	"	7 » ...	61,92
" » ...	"	" » " » ...	"	7 » ...	60,86
" » ...	"	" » " » ...	"	7 » ...	62,95
Moyennes :	62,75		63,76		62,46

Les résultats répondent d'eux-mêmes à la question posée, avec une remarquable précision : *Si la température agit, ce que l'on sait bien, sur la vitesse du développement, elle n'exerce par contre, rigoureusement, aucune influence sur le rendement énergétique des processus de la germination.*

Il apparaît donc de plus en plus que les phénomènes ici rapportés aussi bien que les faits précédemment rappelés, loin d'être des observations isolées, sont au contraire très vraisemblablement les expressions particulières d'une loi qui vaut pour tous les phénomènes biologiques et que Terroine et Wurmser ([1]) ont exprimé en disant que « l'énergie utilisable des réactions impliquées dans ces phénomènes ne varie pas sensiblement dans l'intervalle de température compatible avec la vie ».

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Forme correcte de l'expérience sur le chromatisme de l'œil par obturation partielle de la pupille.* Note de M. **A. Polack**, présentée par M. J.-L. Breton.

L'expérience qui consiste à obturer la moitié de la pupille ou une plus grande étendue de sa surface, pour faire apparaître des couleurs irisées sur les bords des objets, est très ancienne. Déjà Newton la cite à l'appui de sa thèse sur le défaut d'achromatisme de l'œil, et les auteurs, depuis cette époque, la reproduisent à peu près dans ces termes :

Lorsqu'on couvre la moitié ou une plus grande partie de la pupille à l'aide d'un écran opaque, on voit apparaître sur les bords des objets des colorations analogues à celle que produit le prisme. Une bande blanche sur fond noir semble bordée d'orangé rouge du côté correspondant au segment pupillaire obturé, elle paraît au contraire bordée de bleu violet du côté opposé.

Il y a là une démonstration évidente du chromatisme de l'œil. Mais les auteurs voient en outre dans ce phénomène une preuve que nous accommodons sur les radiations moyennes du spectre visible ou, plus exactement, sur le cercle de diffusion commun aux radiations extrêmes, les rouges et les violets.

Cette opinion généralement répandue ne résiste pas à l'analyse des faits :

Lorsque, dans l'intention de couvrir la moitié de la pupille, nous avançons graduellement devant elle, sans autres précautions, l'écran obturateur, jusqu'à développer l'effet des bords colorés, nous couvrons en réalité plus de la moitié de son ouverture, pour la raison très simple que, dans ces conditions, l'effet cherché devient plus net.

Or, il est facile de voir expérimentalement que, si la pupille est couverte

---

([1]) *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 482.

sur plus de la moitié de son étendue, les variations de l'accommodation ne produisent plus aucune modification essentielle dans les liserés colorés :

Que notre œil soit accommodé sur les radiations rouges, violettes ou moyennes du spectre, on observe toujours les mêmes colorations, l'orangé rouge du côté correspondant à l'écran obturateur et le bleu violet du côté opposé (1).

On ne peut donc pas conclure à l'accommodation sur les radiations moyennes du simple fait que l'obturation partielle de la pupille produit sur les bords d'une bande blanche un liseré rouge du côté de l'écran obturateur et un liseré bleu du côté opposé.

Il en est autrement dans le cas où l'écran couvre juste la moitié de la pupille (supposée bien centrée).

Ici l'aspect des liserés colorés varie essentiellement avec l'accommodation : Lorsque celle-ci se fait sur l'extrême rouge, le liseré orangé rouge est remplacé par une nuance légèrement rosée qui colore la zone marginale de la plage blanche; du côté opposé de la plage on observe un large liseré vert bleu violet, qui la déborde et se répand sur le fond noir.

C'est l'inverse dans l'accommodation sur l'extrémité violette du spectre; ici c'est le liseré bleu violet qui disparaît et le bord correspondant de la plage blanche prend une teinte violacée, tandis que le bord opposé est auréolé d'un large halo orangé rouge qui empiète sur le fond.

Les deux liserés d'égale largeur ne se produisent que dans l'accommodation sur les radiations moyennes; le liseré vert bleu violet est orienté du côté libre de la pupille et le jaune orangé rouge du côté obturé. Si l'œil accommode sur des radiations plus rapprochées de l'une des extrémités du spectre, le liseré correspondant à la couleur de cette extrémité se rétrécit, tandis que celui du côté opposé s'élargit en conséquence.

A l'aide d'un objectif dispersif, j'ai pu reproduire sur plaques autochromes ces différents aspects.

Il résulte de ce qui précède que seule l'expérience conduite avec la pupille

(1) La seule différence qu'il m'a été possible de constater et qui ne paraît pas avoir été encore signalée, c'est que, dans l'accommodation sur les rayons rouges, le liseré de cette couleur occupe une zone marginale sur la plage blanche même, sans déborder sur le fond, tandis que du côté opposé le liseré bleu violet dépasse le bord de cette plage et se répand sur le fond avoisinant. La disposition inverse s'observe quand l'œil accommode sur les radiations violettes. Enfin, dans l'accommodation sur les radiations moyennes, les deux côtés de la plage sont également débordés par les liserés correspondants.

obturée exactement dans la moitié de son étendue, c'est-à-dire jusqu'à l'axe, permet de déterminer avec une certaine approximation les radiations du spectre sur lesquelles se fait l'accommodation de notre œil.

En prenant toutes les précautions expérimentales utiles, pour amener l'obturation exacte de la moitié de la pupille, dilatée par instillation de cocaïne, j'ai pu constater que le liseré orangé rouge est presque imperceptible et qu'il est remplacé par la teinte rosée de la zone marginale de la plage blanche.

Cette expérience prouve donc, comme mes expériences antérieures, que nous accommodons à l'état normal non pas sur les radiations moyennes, mais sur les radiations voisines de l'extrémité rouge du spectre visible.

ÉNERGÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Oscillation verticale du centre de gravité du corps pendant la marche en descente sur plan incliné.* Note [1] de MM. **R. Faillie** et **J.-P. Langlois**, présentée par M. J. Breton.

D'après Lefèvre, l'équivalent énergétique de la marche, par kilomètre, est donné par la formule

$$T = \frac{2}{3} n P h + \frac{3}{4} n \frac{P}{g} v^2 + \frac{3}{4} n \frac{p}{g} w^2 R^2,$$

n étant le nombre de pas du sujet par kilomètre;

v est l'accroissement maximum de vitesse dans un pas, dû à la contraction musculaire;

w est la vitesse angulaire du membre inférieur;

R est le rayon de gyration.

Cette formule est celle déjà établie par Marey, modifiée par l'application de la loi sur le travail résistant de Chauveau (le travail négatif coûte 0,52 de ce que coûte le travail positif de même valeur).

En appliquant cette formule à la marche d'un sujet pesant 52^{kg}, ayant une taille de $1^m,61$, faisant 1600 pas au kilomètre, et ayant une oscillation verticale de 3^{cm} à chaque pas, nous trouvons

$$T = 3744 - 572 - 368 = 4684^{kgm} \text{ au kilomètre.}$$

En comparant les valeurs des trois équivalents énergétiques :

---

[1] Séance du 25 juin 1923.

1° Oscillation verticale du corps : T_1;

2° Variation périodique de force vive : T_2;

3° Oscillation du membre inférieur libre : T_3,

on constate que T_1 est de beaucoup le plus important.

Utilisant le tapis roulant déjà précédemment décrit, nous avons cherché si l'équivalent énergétique T_1 n'était pas modifié pendant la marche en terrain incliné. Demeny, qui avait insisté sur les modifications apportées au facteur T_1 par les variations du rythme, avait utilisé un appareil enregistreur, placé sur un chariot, pour inscrire les variations d'oscillations verticales du centre de gravité. La complexité des mouvements du corps ne lui permit pas de décomposer d'une façon satisfaisante l'oscillation du centre de gravité pendant la marche. La technique de Benedict et Tigerstedt prête aux mêmes critiques.

Nous avons remplacé le chariot porte-inscripteur de Demeny par un chariot enregistreur, très léger, relié à la ceinture de notre marcheur par une tige rigide, oscillant autour d'un axe horizontal et maintenue dans un plan vertical par une fourche. Le tout est solidaire d'un petit chariot à roulettes, se déplaçant sur un chemin de roulement horizontal. Le chariot est assujetti à se mouvoir dans un plan horizontal. Il porte un appareil d'inscription, sur lequel s'enregistre le mouvement angulaire de la tige d'attelage, c'est-à-dire une amplitude proportionnelle à l'oscillation verticale du centre de gravité.

Oscillations verticales du centre de gravité en fonction de la pente, évaluées en millimètres.

			Montée pour 100.				Descente pour 100.		
Sujets.	Taille.	Fréquence.	15.	10.	5.	0.	5.	10.	15.
S............	1,61 m	120	59	49	45	35	34	52	67
S............	»	»	62	45	40	34	33	54	67
V............	1,82	104	49	40	40	36			
Mme G........	1,67	116	49	47	40	35			
Mme C........	1,57	120				31	28	40	44
Mme S........	1,59	132	42	32	28	24	20	23	32

Les expériences ont été poursuivies sur des sujets des deux sexes, dont les tailles étaient comprises entre $1^m,57$ et $1^m,82$. La vitesse du tapis, constante et uniforme, était de $4^{km},500$ à l'heure, correspondant, d'après Demeny, au minimum de l'oscillation verticale du centre de gravité. Le rythme était constant pour un même sujet. Les inscriptions ont été prises avec des pentes de 5 pour 100, 10 pour 100 et 15 pour 100, tant à la montée qu'à la descente.

Nous résumons dans le Tableau ci-dessus les résultats de ces différentes expériences :

Nous pouvons donc conclure que, d'une façon générale, l'oscillation verticale du centre de gravité n'est pas constante pendant la marche en terrain incliné. Elle varie dans le même sens que la valeur absolue de la pente; et, en particulier dans la descente d'une pente supérieure à 5 pour 100, contrairement à l'hypothèse généralement admise, elle est plus grande que dans la marche horizontale.

Ces résultats ont été obtenus sur des sujets sportifs, mais non spécialement entraînés à la montagne, à l'exception de Mme S. Celle-ci, bien entraînée à la montagne, marche en flexion.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence de la lumière sur le pouvoir activant du sperme d'Oursin.* Note de Mme **Anna Drzewina** et M. **Georges Bohn**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

La survie du sperme d'Oursin ainsi que le maintien de son pouvoir fécondant sont fonction de sa concentration et du temps de son séjour dans l'eau de mer. Mais ils sont fonction aussi — et c'est là le sujet de cette Note — de l'éclairement. De deux spermes, prélevés dans les mêmes conditions, et au même degré de concentration, mais dont l'un est conservé à la lumière diffuse du laboratoire et l'autre à l'obscurité, ce dernier garde beaucoup plus longtemps son pouvoir activant. Soient deux tubes contenant chacun 6^{cm^3} d'une dilution de sperme de *Strongylocentrotus lividus*, au $\frac{1}{1000}$; au bout d'un certain temps, 8 heures par exemple, le sperme maintenu à la lumière voit son pouvoir fécondant tomber à zéro; au même instant celui à l'obscurité peut féconder encore 75 pour 100 des œufs.

Dans une Note précédente [1], où nous n'avons pas encore fait état de l'influence de l'éclairement, nous avons montré que quand on étudie la perte dans le temps du pouvoir fécondant d'un sperme que l'on vient de diluer, et quand on en trace la courbe, on constate, tout au début, une *oscillation différentielle* qui se traduit par une chute brusque, puis un redressement. Il était à prévoir que le passage du sperme de la lumière à l'obscurité donnerait lieu à une oscillation analogue, et il en est de fait ainsi. Nous prenons, par exemple, du sperme dilué au $\frac{1}{500000}$, et nous le répartissons par 2^{cm^3} dans deux séries de verres de montre, les uns à la lumière, les autres à l'obscurité; de 10 minutes en 10 minutes on ajoute les œufs.

[1] *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 79.

Comme il s'agit dans cette expérience d'un sperme déjà fort dilué, et de plus maintenu en verre de montre, ce qui en accélère encore l'épuisement, la perte du pouvoir fécondant s'accuse assez rapidement. Au bout de 20 minutes, elle est déjà presque complète pour le sperme à la lumière; celui à l'obscurité résiste plus longtemps, et après 1 heure féconde 15 pour 100 des œufs. Quand on examine de plus près ce qui se passe dans cet intervalle de temps, on constate ceci : aussitôt après la dilution, le sperme à l'obscurité féconde environ 100 pour 100 des œufs (comme d'ailleurs aussi celui à la lumière); 10 minutes après, baisse considérable : il ne féconde plus que 10 pour 100 des œufs (celui à la lumière en féconde davantage à ce moment); mais, après 10 nouvelles minutes, redressement : on compte 20 pour 100 d'œufs fécondés (alors que le sperme à la lumière est déjà presque inactif). A partir de ce moment, la courbe accuse une descente progressive et lente. Mais il est évident que le phénomène d'*oscillation différentielle* en question ne peut se manifester qu'à certaines concentrations. Si celles-ci sont trop fortes, s'il s'agit de sperme au $\frac{1}{100}$ par exemple, ou même au $\frac{1}{1000}$, c'est-à-dire à des concentrations où le sperme est de façon générale peu sensible, aussi bien vis-à-vis de la lumière que vis-à-vis des agents chimiques [KCl, eau douce (1)], l'oscillation est faible et passe inaperçue. Et d'autre part, aux très faibles concentrations, la chute du pouvoir fécondant est trop rapide pour qu'une oscillation puisse se produire.

Si maintenant on compare entre elles les cultures obtenues avec les spermes conservés à la lumière et l'obscurité, et à des concentrations moyennes, on constate un fait assez remarquable. Même quand le sperme à la lumière n'accuse pas encore de fléchissement, les œufs qu'il féconde se développent, au début, plus lentement que ceux fécondés avec du sperme sortant de l'obscurité : les stades 2 apparaissent avec un retard de 5, 10, 15 minutes, parfois même davantage, jusqu'à 30 minutes. Toutes ces cultures ont été faites à des températures assez peu élevées, 16° généralement.

L'action favorisante de l'obscurité sur la survie du sperme se manifeste aussi quand on le soumet à des traitements nocifs; les expériences avec le rouge neutre sont particulièrement frappantes à cet égard (2). Ce colorant dit « vital », qui passe généralement pour peu nocif, a des effets désastreux

(1) *Variations dans le temps du pouvoir fécondant du sperme d'Oursin traité par des substances nocives, en rapport avec son degré de dilution* (*Comptes rendus Soc. Biol.*, t. 89, 1923, p. 383).

(2) *Action toxique du rouge neutre en présence de la lumière* (*Comptes rendus Soc. Biol.*, t. 89, 1923, p. 386).

quand il est appliqué au sperme d'Oursin. A des doses infinitésimales, au $\frac{2}{1000000}$ par exemple, il peut inactiver en une vingtaine de minutes un sperme assez concentré (au $\frac{1}{1000}$). A l'obscurité, malgré le rouge neutre, le pouvoir fécondant du même sperme persiste pendant des heures, 8 heures par exemple (il y a des variations individuelles). Quand on songe qu'à cette concentration, une survie de 8 heures, à la lumière, est déjà assez longue, même pour un sperme non traité, tout simplement dilué dans l'eau de mer, on reconnait l'importance du surcroît de résistance que l'obscurité confère au sperme traité par le rouge neutre.

La susceptibilité du sperme vis-à-vis de la lumière est d'autant plus curieuse à signaler que les œufs ne se montrent guère sensibles à ce facteur.

EMBRYOLOGIE. — *Rôle du feuillet moyen dans l'assemblage des premières ébauches de l'œil.* Note [1] de M. **Ch. Dejean**, présentée par M. Henneguy.

Les premières ébauches de l'œil, l'ectoderme qui va donner le cristallin et la vésicule optique, ne sont point simplement juxtaposées au début de la formation de cet organe, mais elles sont intimement liées l'une à l'autre, ce qui est une des conditions essentielles de la formation du globe oculaire. Cette liaison est le fait du feuillet moyen.

Les rapports de ce dernier avec les ébauches optiques sont généralement décrits de la manière suivante : Chez tous les non Mammifères la cupule optique vient en contact direct avec l'épithélium cristallinien, sans l'interposition entre eux d'aucune lame cellulaire mésodermique. Chez les Mammifères, au contraire, il existe au début une lame cellulaire mésodermique qui s'interpose entre ces deux ébauches et qui semble bientôt disparaître. Mais cette lame cellulaire ne représente point tout le mésoderme, ce dernier comprend aussi les vitrées qui soulignent les épithéliums des ébauches en présence, et que l'on doit rattacher à ce feuillet à cause de leur caractère de substances collagènes, marqué par les réactifs colorants. Ces vitrées s'unissent et se confondent l'une et l'autre dans toute l'étendue où les deux ébauches oculaires viennent au contact. Elles constituent chez la plupart des Vertébrés le seul lien entre ces ébauches. Chez les Mammifères les cellules mésodermiques formant la couche temporaire signalée plus haut, sont uniquement des germes vasculaires dont l'écartement, consécutif à l'accroissement des parties, et la transformation en vaisseaux ont fait croire à la disparition. Il importe de bien distinguer ces germes vasculaires du reste du mésenchyme

(1) Séance du 9 juillet 1923.

qui, même chez les Mammifères, n'atteint qu'assez tard la partie centrale du segment antérieur de l'œil et reste longtemps cantonné à la périphérie de ce dernier, où il forme sur les coupes un *coin mésenchymateux* bien distinct des vaisseaux. La séparation des germes vasculaires d'avec le mésenchyme est d'autant plus justifiée que dans les jeunes embryons la plupart des vaisseaux se glissent entre le feuillet moyen et l'entoderme sans présenter aucune enveloppe mésodermique, et que le premier réseau vasculaire qui entoure le névraxe se dégage aussi du mésenchyme pour ramper librement à la surface du tube nerveux.

Il est donc légitime de distinguer dans le feuillet moyen au niveau de l'œil : 1° les vitrées, 2° les germes vasculaires, 3° enfin le mésenchyme qui forme une ébauche distincte à cause de son développement tardif dans le pôle antérieur de l'œil. Ceci admis, le développement de l'œil se montre chez tous les Vertébrés beaucoup plus uniforme qu'on ne le croirait d'après certaines descriptions. Partout ses premières ébauches sont liées entre elles d'abord par les vitrées correspondantes, et secondairement par une substance initialement amorphe, ultérieurement structurée, qui est l'origine du corps vitré et de la zonule. Au début (embryon de mouton de $7^{mm}, 5$) la vésicule optique vient au contact de l'ectoderme épaissi qui donnera le cristallin, et s'attache fortement à lui, leur accolement répond au pôle interne du futur cristallin et en particulier à un point situé au-dessus du pédicule optique. Cet accolement persiste assez longtemps, pendant qu'au-dessus et au-dessous de lui rétine et cristallin s'écartent, laissant apparaître entre eux la première ébauche du vitré, dont nous discuterons la formation dans une Note ultérieure. L'accroissement de la vésicule optique s'effectue en même temps que se produit l'invagination cristallinienne et suit étroitement cette dernière. Toutefois il s'opère principalement de haut en bas et sur les côtés cranial et caudal de la lentille, de manière à ménager en dessous la fente choroïdienne. Le bord de la cupule optique ainsi formée adhère fortement au cristallin par l'intermédiaire des deux vitrées, lenticulaire et rétinienne, qui se sont accolées, formant une seule ligne épaisse de substance amorphe colorée en bleu foncé par le picro-noir naphtol, et dans l'épaisseur de laquelle se montrent, par places, chez les Mammifères des vaisseaux issus des germes vasculaires sus indiqués (embryons de rat de 5^{mm}, de mouton de 11^{mm}).

L'accolement du cristallin et de la cupule optique ne se fait pas d'une manière symétrique par rapport à l'axe optique. Il est plus étendu du côté temporal que du côté nasal et montre déjà l'asymétrie si marquée du corps ciliaire de certaines espèces. Comme preuve de la liaison parfaite établie

entre ces parties, on peut signaler : 1° les déformations de la cornée (encore purement épithéliale) et de l'épithélium antérieur du cristallin, qui, au lieu d'être bombés en dehors, sont plans, parce qu'étirés entre les bords de la cupule optique dont le diamètre s'accroît plus vite qu'eux ; 2° les formes angulaires du cristallin, en rapport étroit avec la même cause, et enfin 3° le fait de la constance remarquable de la direction de l'axe antéro-postérieur du cristallin. En effet, les deux parois de ce dernier étant d'une épaisseur très inégale et la cavité interposée entre elles étant excentrique, le cristallin ne manquerait pas de rouler sur lui-même — et son axe de prendre des positions variables suivant celles de l'embryon — s'il n'était solidement fixé par son adhérence à la cupule optique. D'ailleurs on ne peut oublier que les vitrées sont le premier et le plus simple représentant de l'appareil de liaison et de charpente chez les animaux inférieurs (Hydraires) et qu'elles constituent chez les animaux supérieurs le lien le plus solide par lequel les épithéliums sont fixés à la surface des formations profondes.

CHIMIE MÉDICALE. — *Démonstration de la présence de sucrase dans la paroi des kystes mucoïdes de l'ovaire.* Note de MM. **P. Lecène** et **H. Bierry**, présentée par M. Widal.

Depuis plus de soixante ans que l'on étudie la structure de la paroi et le contenu des kystes de l'ovaire, aucune interprétation vraiment satisfaisante de la nature des plus communs de ces kystes n'a été donnée par les pathologistes. Ces kystes à contenu filant et visqueux sont souvent appelés mucoïdes (Malassez et de Sinéty) ou kystes à pseudomucine depuis que Hammarsten a montré dans leur contenu la présence d'une substance glycoprotéique particulière (pseudomucine).

Ces kystes ont un revêtement interne constitué par une seule assise de hautes cellules cylindriques, très souvent caliciformes, contenant des boules de mucus, disposées souvent en papilles arborescentes, centrées par un axe conjonctivovasculaire grêle; ces cellules épithéliales *n'ont aucun rapport morphologique avec les cellules épithéliales qui entrent normalement dans la constitution de la glande ovarienne.*

Il paraît donc tout à fait impossible de les rapprocher, soit des cellules de l'épithélium germinatif, soit de celles de la paroi des follicules de de Graaf. Il ne manque pas d'hypothèses sur l'origine possible de ces cellules : une seule paraît présenter quelque vraisemblance : *c'est celle qui rattache ces cellules épithéliales à celles de l'entoderme fœtal.* Soutenue déjà par

plusieurs pathologistes (en particulier par Ribbert) cette interprétation de l'origine des cellules épithéliales du revêtement des kystes mucoïdes de l'ovaire nous a toujours paru la plus probable.

Si l'on accepte cette origine entodermique des cellules épithéliales des kystes mucoïdes de l'ovaire, on se trouve forcément amené à rapprocher ces tumeurs des kystes dermoïdes du même organe. Le kyste dermoïde représenterait le produit de l'évolution des cellules dérivant de l'*ectoderme fœtal*, tandis que le kyste mucoïde serait dû à celles des cellules provenant de l'*entoderme fœtal*. La fréquence, relativement grande (un quart des cas environ) des *kystes mixtes*, dont certaines poches ont une structure dermoïde, tandis que les autres sont nettement mucoïdes, semble appuyer la validité de cette hypothèse.

Mais il est bien évident que si personne ne conteste aujourd'hui l'origine ectodermique des kystes à structure nettement dermoïde, il est bien plus difficile d'établir solidement l'origine entodermique des kystes mucoïdes. En effet les analogies morphologiques sont, dans ce cas, bien moins évidentes et toujours sujettes à discussion.

C'est pourquoi nous avons cherché à aborder ce problème de la signification véritable du revêtement des kystes mucoïdes de l'ovaire par une autre voie ; nous nous sommes demandé, si nous ne pourrions pas déceler, dans la paroi de ces kystes mucoïdes, la *présence de diastases qui ne se rencontrent que dans les cellules de l'intestin*. Parmi celles-ci, il en est une qui paraît vraiment bien caractéristique, c'est la sucrase.

Cette diastase n'existe en effet, ni dans le suc pancréatique, ni dans le foie, ni dans le sang, ni même dans le suc intestinal ; elle se trouve localisée dans les cellules de la muqueuse intestinale, comme l'ont montré Bierry et Frouin. De plus, elle existe dans l'intestin grêle aseptique du fœtus, avant la naissance, comme l'ont établi Bierry et Permilleux, dès 1903.

Nous avons donc recherché la présence de cette sucrase dans les macérations faites avec des fragments de la paroi de deux kystes mucoïdes typiques de l'ovaire, récemment opérés. Les macérations ont été faites en présence d'antiseptiques (toluène et thymol) par les procédés ordinaires. Les macérations étaient placées dans des verres en pyrex. Nous avons utilisé du saccharose très pur et l'acidité ionique des macérations avait été ramenée à $P_H = 6,2$. Des flacons témoins, renfermant des macérations de muqueuse portées au bain-marie à l'ébullition, avec addition de saccharose, et des macérations de muqueuse, non bouillies, abandonnées à elles-mêmes, sans

addition de saccharose, mettaient à l'abri des causes d'erreur, pouvant résulter de l'apport de sucre dans la macération elle-même.

Dans les expériences ainsi faites avec les macérations de ces deux kystes mucoïdes typiques et dont la structure histologique a été vérifiée, nous avons pu déceler *la présence d'une sucrase active qui dédoublait en* 48 *heures de* 60 *à* 80 *pour* 100 *du saccharose ajouté aux macérations, à la concentration de* 2 *à* 4 *pour* 100. Cette sucrase était au moins aussi active que celle des muqueuses intestinales du fœtus.

Nous avons pu faire deux expériences de contrôle, avec la paroi de deux autres kystes de l'ovaire, d'une nature tout à fait différente : kystes à contenu clair, séreux, tapissés d'un revêtement épithélial cubique, nullement caliciforme et qui n'a aucun rapport morphologique avec celui des kystes mucoïdes; il est probable que ces kystes à contenu séreux doivent être rattachés à l'épithélium germinatif ou à des dérivés wolffiens. Dans aucune des macérations, préparées suivant la même technique, de ces deux kystes séreux de l'ovaire, *nous n'avons trouvé trace de sucrase.*

Nous nous croyons donc autorisés à conclure que, *dans certains cas, la paroi des kystes mucoïdes de l'ovaire, tapissée par un épithélium cylindrique, haut, riche en cellules caliciformes et qui offre d'autre part d'évidentes analogies morphologiques avec le revêtement de l'intestin fœtal, peut contenir une sucrase active*, diastase caractéristique de la muqueuse intestinale.

Il nous semble que ce fait est remarquable et apporte un très solide appui à l'hypothèse pathogénique (déjà soutenue, mais avec des preuves fragiles) qui voit dans ces formations kystiques une évolution tératologique de l'entoderme fœtal, de même que l'évolution tératologique de l'ectoderme fœtal permet d'interpréter raisonnablement l'origine des kystes dermoïdes de l'ovaire. Ajoutons en terminant qu'il n'est pas sans intérêt non plus de constater que des cellules *tératologiquement disposées en revêtement endokystique* et dépourvues de toute possibilité de fonctionnement physiologique, peuvent contenir cependant la diastase caractéristique (dans le cas particulier la sucrase) de l'organe dont elles semblent bien dériver (muqueuse intestinale).

La séance est levée à $15^h 40^m$.

E. P.